

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова
Российской академии наук

На правах рукописи

ШАНЬГИНА Дарья Владимировна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕДНЫХ
СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ И
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Добаткин С.В.

Научный консультант:
кандидат технических наук
Бочвар Н.Р.

Москва, 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Аналитический обзор литературы.....	12
1.1. Дисперсионно-твердеющие низколегированные сплавы на основе меди... 12	
1.1.1. Общая характеристика сплавов.....	12
1.1.2. Влияние малых добавок на удельное электросопротивление и температуру рекристаллизации меди.....	13
1.1.3. Кинетика старения низколегированных бронз, содержащих Cr и Zr.... 15	
1.1.3.1. Двойные хромовые бронзы.....	15
1.1.3.2. Двойные циркониевые бронзы.....	16
1.1.3.3. Трехкомпонентные сплавы системы Cu - Cr - Zr.....	18
1.2. Методы интенсивной пластической деформации.....	19
1.2.1. Кручение под высоким давлением.....	20
1.2.2. Равноканальное угловое прессование.....	22
1.3. Структура меди и медных сплавов после интенсивной пластической деформации.....	26
1.4. Механические и эксплуатационные свойства меди и медных сплавов после интенсивной пластической деформации.....	33
1.4.1. Прочность и пластичность.....	33
1.4.2. Усталостная прочность.....	37
1.4.3. Электропроводность.....	39
1.4.4. Коррозионная стойкость, износостойкость и ползучесть.....	41
1.5. Выводы по главе 1.....	43
2. Материалы и методики исследования.....	44
2.1. Исследуемые материалы и их обработка.....	44
2.2. Методики исследования.....	47
3. Структура и свойства сплавов на основе меди после кручения под высоким давлением.....	51
3.1. Микроструктура сплавов до деформации.....	51

3.2. Структура, микротвердость и электропроводность сплавов после кручения под высоким давлением.....	53
3.2.1. Сплав Cu - 0,7% Cr.....	53
3.2.2. Сплав Cu - 0,18% Zr.....	56
3.2.3. Сплав Cu - 0,9% Hf.....	62
3.2.4. Сплавы системы Cu - Cr - Zr.....	64
3.2.5. Сплав Cu - 0,7% Cr - 0,9% Hf.....	72
3.3. Рентгеноструктурный анализ сплавов на основе меди после кручения под высоким давлением и последующего нагрева.....	74
3.4. Эволюция фазового состава, структуры и текстуры в сплаве Cu - 0,9% Hf в процессе кручения под высоким давлением.....	76
3.5. Выводы по главе 3.....	83
4. Структура и свойства сплавов на основе меди после равноканального углового прессования.....	84
4.1. Исследование термической стабильности упрочнения исследуемых сплавов после равноканального углового прессования.....	84
4.2. Дифференциальный сканирующий калориметрический анализ сплавов до и после равноканального углового прессования.....	86
4.3. Анализ структуры и текстуры сплавов после равноканального углового прессования.....	88
4.4. Определение температурно-временных режимов старения исследуемых сплавов после равноканального углового прессования.....	91
4.5. Механические свойства при растяжении.....	96
4.6. Выводы по главе 4.....	100
5. Эксплуатационные свойства ультрамелкозернистых медных сплавов.....	101
5.1. Износостойкость сплава Cu - 0,7% Cr - 0,07% Zr после кручения под высоким давлением.....	101
5.2. Усталостная прочность сплава Cu - 0,7% Cr - 0,9% Hf после равноканального углового прессования.....	109

5.3. Испытания составных водоохлаждаемых электродов с использованием вставки из ультрамелкозернистых сплавов.....	113
5.4. Выводы по главе 5.....	118
ВЫВОДЫ.....	119
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	127

ВВЕДЕНИЕ

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. Основные публикации по теме диссертации приведены в конце диссертации.

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.

1. Аналитический обзор литературы

1.1. Дисперсионно-твердеющие низколегированные сплавы на основе меди

1.1.1. Общая характеристика сплавов

Широкое распространение меди в электротехнической промышленности обусловлено ее высокими тепло - и электропроводностью. Однако проводниковые материалы должны обладать не только высокой электропроводностью, но и повышенной прочностью как при комнатной, так и при повышенных температурах. Повысить прочность чистой меди (почти в 2 раза) возможно применением холодной пластической деформации, электропроводность при этом меняется незначительно. Однако ввиду низкой температуры рекристаллизации, подобный материал невозможно использовать при температурах выше 100 °С.

Для получения материала, сочетающего одновременно высокие прочность и электропроводность применяется легирование меди элементами, упрочняющими ее без значительного понижения электропроводности [1].

Формирование сплавов с твердорастворным упрочнением малоэффективно, так как при растворении легирующих элементов в количествах, достаточных для эффективного упрочнения меди, приводит к значительному повышению ее электросопротивления. Исключением является серебро, приводящее к заметному твердорастворному упрочнению без существенного понижения электропроводности.

Наиболее целесообразно упрочнение меди за счет дисперсионного твердения, причем легирующие элементы должны быть выбраны таким образом, чтобы при понижении температуры их растворимость в меди снижалась практически до нуля. В этом случае можно получить материал с матрицей из чистой меди, обладающей повышенной электропроводностью, и частицами вторых фаз, обеспечивающими повышенные механические и эксплуатационные свойства [2-4].

1.1.2. Влияние малых добавок на удельное электросопротивление и температуру рекристаллизации меди

Все примеси и легирующие элементы в той или иной степени повышают температуру начала рекристаллизации меди (Рисунок 1) при крайне малой степени легирования (вплоть до сотых и тысячных долей процента). Дальнейшее увеличение их концентрации к заметному росту температуры начала рекристаллизации не приводит. Исключением являются сплавы меди с хромом, цирконием, титаном и гафнием, где замедление образования и роста центров рекристаллизации также связано с выделением дисперсных частиц [1, 4].

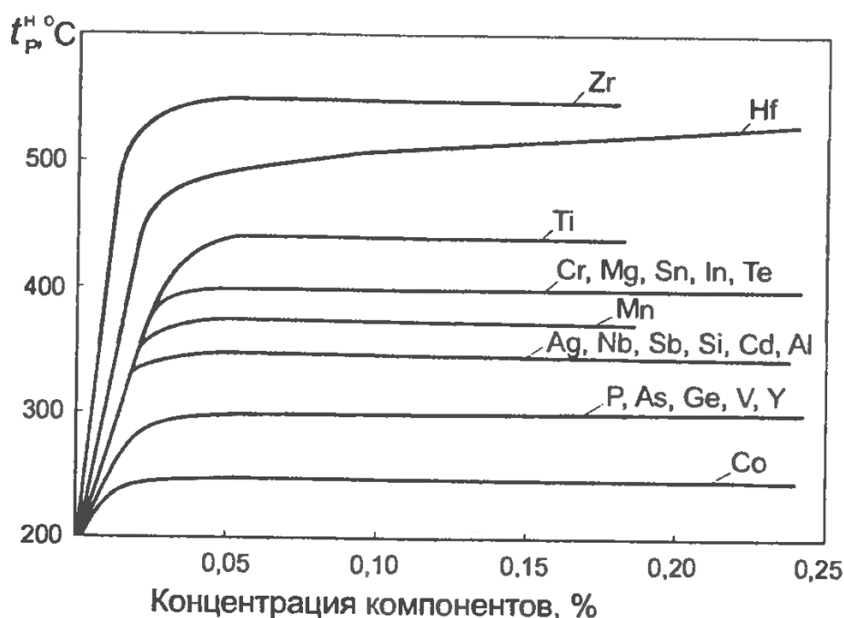


Рисунок 1 - Влияние примесей и легирующих элементов на температуру начала рекристаллизации меди (исходная деформация 40%).

Легирование элементами, имеющими наименьшую растворимость в меди и высокую энергию связи с дефектами кристаллического строения, позволяют достигнуть максимально высокой температуры рекристаллизации (Zr и Hf - до 550 °C, Ti - до 450 °C).

Если целью является повышение только температуры рекристаллизации меди, то легирование несколькими элементами не является рациональным, т.к.

температура начала рекристаллизации в основном повышается не более, чем при введении одной, наиболее эффективно действующей добавки (при условии, что легирующие элементы не образуют соединений друг с другом).

При одновременном повышении температуры рекристаллизации, примеси и легирующие элементы увеличивают электросопротивление меди (Рисунок 2).

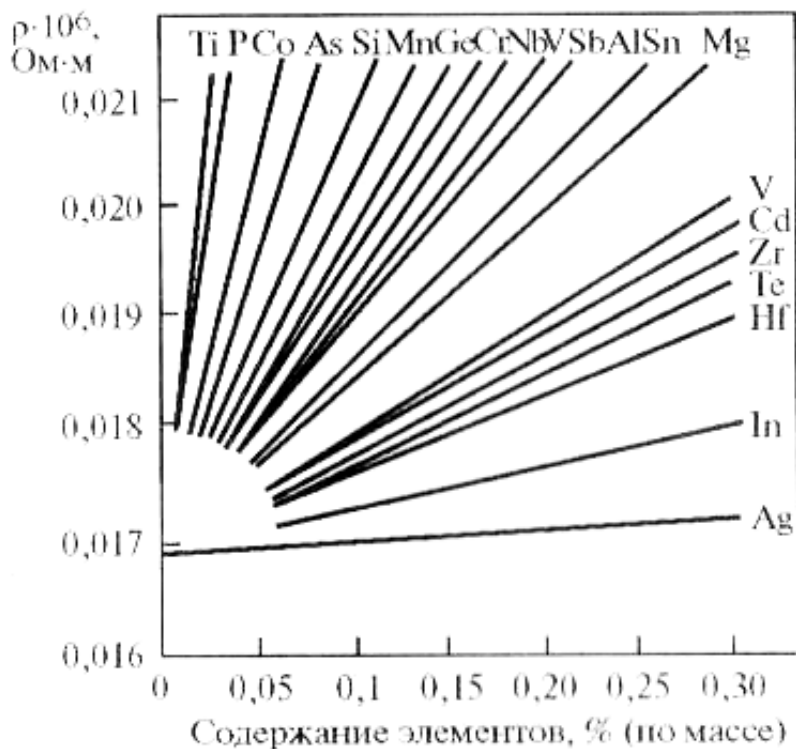


Рисунок 2 - Влияние примесей и легирующих элементов на электросопротивление меди.

Поэтому необходимо искать компромиссное решение, при котором стабильность структуры будет повышаться при минимальных потерях в электропроводности. Для этого, исходя из данных на рисунках 1 и 2, следует ограничивать содержание примесей P, As, Si, Al, Sb и осуществлять легирование Ag, Cd, Zr, Hf, Mg [2].

1.1.3. Кинетика старения низколегированных бронз, содержащих Cr и Zr

1.1.3.1. Двойные хромовые бронзы

В системе Cu-Cr в твердом состоянии присутствуют две фазы: твердый раствор на основе меди (Cu) и твердый раствор на основе хрома (β). Однако, поскольку растворимость меди в хrome в твердом состоянии ничтожно мала, β -фаза является практически чистым хромом (Cr). Растворимость хрома в меди резко уменьшается с 0,73 до 0,02% с понижением температуры от эвтектической до 400 °C (Таблица 1) [1].

Таблица 1 – Растворимость Cr в меди в твердом состоянии в системе Cu-Cr.

Температура, °C	1076	1050	1000	900	700	400
Растворимость Zr, масс %	0,73	0,60	0,40	0,19	0,08	0,02

Распад пересыщенного твердого раствора в предварительно закаленных хромовых бронзах происходит без образования метастабильных фаз по непрерывному механизму во всем объеме зерен. На начальной стадии старения происходит выделение хрома в форме пластин моноатомной толщины с ОЦК решеткой [5, 6], которые с увеличением выдержки приобретают стержнеобразную форму.

На рисунке 3 приведены кривые старения хромовых бронз с различным содержанием хрома после закалки с 950°C [7]. Упрочнение от старение начинает проявляться в сплаве, содержащем 0,3%Cr, при старении в диапазоне температур 400-500 °C. При более высоких температурах наблюдается перестаривание.

Применение промежуточной холодной деформации позволяет существенно повысить прочностные свойства хромовых бронз, за счет аддитивного действия наклепа и дисперсионного упрочнения. При распаде пересыщенного твердого раствора в хромовой бронзе после термомеханической обработки (ТМО) помимо гомогенного, протекает

гетерогенное зарождение частиц хрома на дислокациях [8] и, возможно, изменение формы частиц хрома на сферические [5].

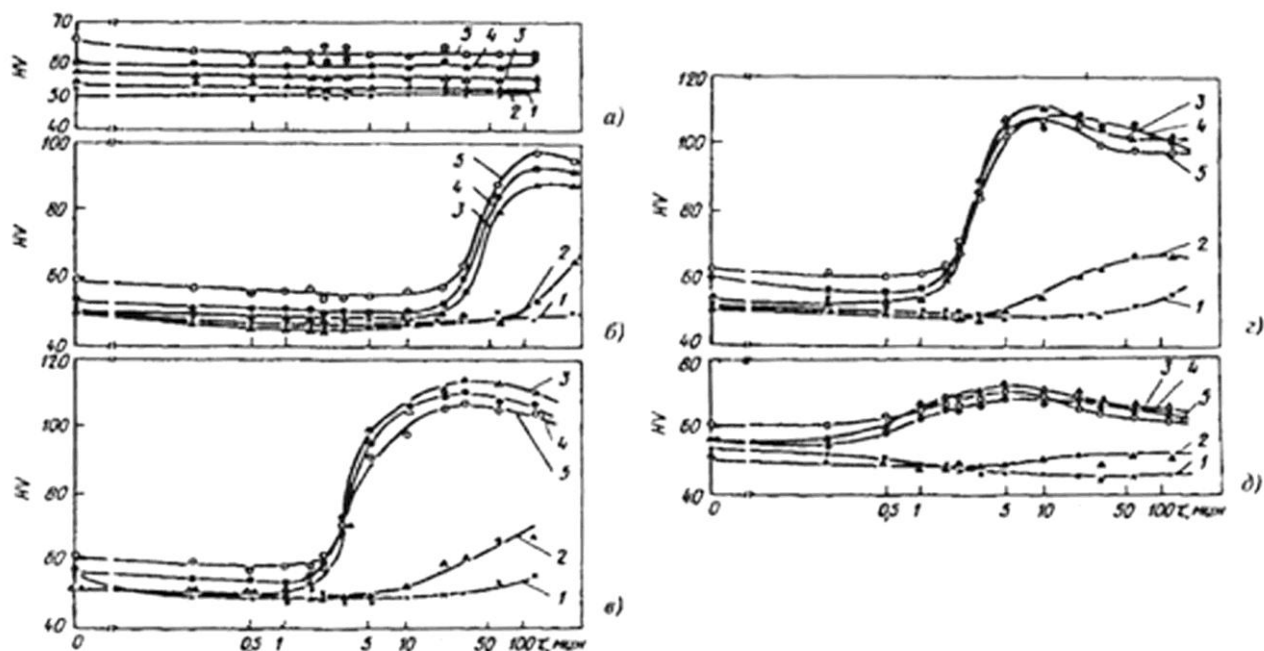


Рисунок 3 - Изменение твердости в процессе старения хромовых бронз при 350 (а), 400 (б), 450 (в), 500(г) и 550 (д) °С в зависимости от содержания хрома, %: 1 - 0,05; 2 - 0,10; 3-0,30; 4 - 0,49; 5 - 0,91.

При этом наибольшее упрочнение достигается при более низких температурах и меньших выдержках, чем у сплавов, подвергнутых старению без промежуточной деформации.

1.1.3.2. Двойные циркониевые бронзы

Упрочняющей фазой в двухкомпонентной низколегированной циркониевой бронзе является интерметаллид Cu_5Zr со сложной кубической решеткой типа AuBe_5 [9]. Данные о растворимости циркония в меди при различных температурах приведены в таблице 2.

Упрочнение от старения в закаленных циркониевых бронзах невелико ввиду малой растворимости циркония, небольшого количества упрочняющей фазы Cu_5Zr , а также ее пластинчатой формы и достаточно большого размера [6].

Таблица 2 - Растворимость Zr в меди в твердом состоянии в системе Cu-Zr.

Температура, °C	967	950	900	850	800	700	600
Растворимость Zr, масс %	0,15	0,12	0,092	0,073	0,046	0,02	0,01

Применение холодной деформации перед старением позволяет повысить прочность и электропроводность циркониевой бронзы и изменяет кинетику ее старения (Рисунок 4).

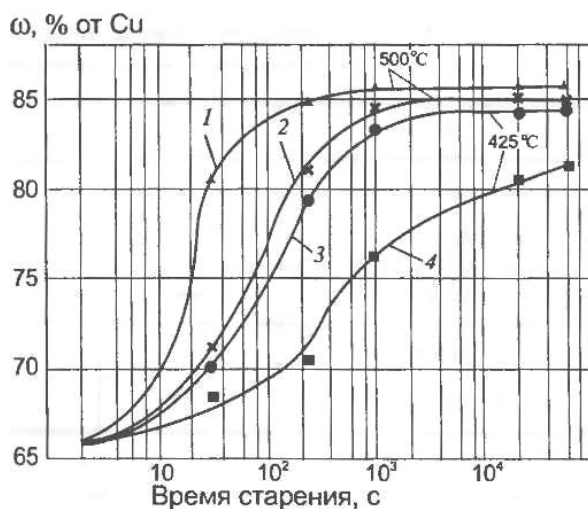


Рисунок 4 - Влияние времени старения при температурах 425 и 500 °C на электропроводность сплава Cu - 0,46 % Zr после обработки по режимам: 1 и 3 - закалка + деформация 50 % + старение; 2 и 4- закалка + старение.

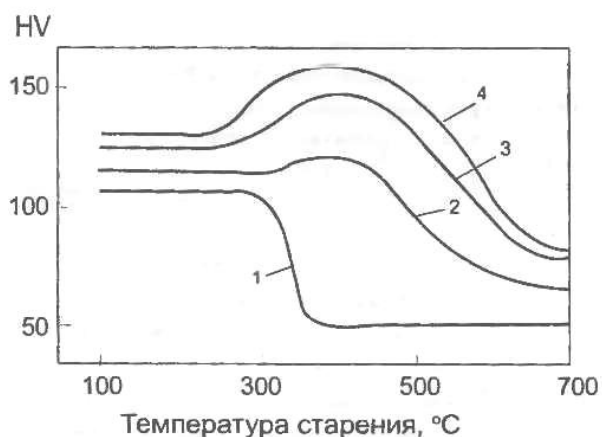


Рисунок 5 - Влияние температуры старения в течение 1 ч после закалки с 950 °C и холодной деформации на твердость сплавов системы Cu-Zr, содержащих циркония, %: 1- 0,003; 2- 0,02; 3 - 0,10; 4 - 0,19.

Повышение плотности дислокаций и концентрации вакансий облегчает выделение частиц Cu_5Zr , и температура максимального упрочнения в ходе старения уменьшается с 470 до 400 °C, по сравнению со сплавом без ТМО. Упрочнение в циркониевых бронзах при старении начинается с концентрации 0,02% Zr и выше (Рисунок 5) [1, 6].

1.1.3.3. Трехкомпонентные сплавы системы Cu - Cr - Zr

В равновесии с твердым раствором на основе меди (Cu) находятся фазы двойных систем (Cr) и Cu_5Zr [9].

При малом содержании циркония в сплаве при старении образуются только частицы Cr [5]. Однако дисперсность этих частиц выше, чем в двойной хромовой бронзе, поскольку цирконий в твердом растворе приводит к замедлению диффузии атомов хрома, посредством которой происходит зарождение и рост частиц.

При увеличении содержания циркония в структуре сплава помимо частиц хрома также наблюдаются частицы Cu_5Zr [1, 5]. Морфология этих частиц подобна двойному сплаву, однако их дисперсность значительно выше. В процессе старения закаленного сплава происходит гомогенное выделение сначала частиц хрома, а затем частиц Cu_5Zr , температуры выделения частиц практически соответствуют двухкомпонентным сплавам [6]. Холодная деформация перед старением ускоряет процесс выделения фазы Cu_5Zr , которые выделяются гетерогенно на дислокациях и раньше, чем частицы хрома.

В работе [10] были исследованы частицы хрома на ранней стадии старения в сплаве Cu-1%Cr-0,1%Zr методами атомно-зондовой томографии и ПЭМ и было показано три вида частиц: сферические, эллипсоидные и пластинчатые (Рисунок 6).

Сферические частицы имеют наименьший размер, содержат от 30 до 60 ат.% Cr, обладают ГЦК решеткой и имеют когерентную связь с матрицей. Эллипсоиды несколько больше по размеру, имеют более высокое содержание Cr (от 60 до 80 ат.%), обладают ОЦК решеткой и связаны с матрицей по соотношению Нишиямы-Вассермана. Пластинчатые частицы имеют наибольший размер и самое высокое содержание Cr (от 85-100 ат.%), имеют ОЦК решетку и связаны с матрицей по соотношению Курдюмова - Закса.

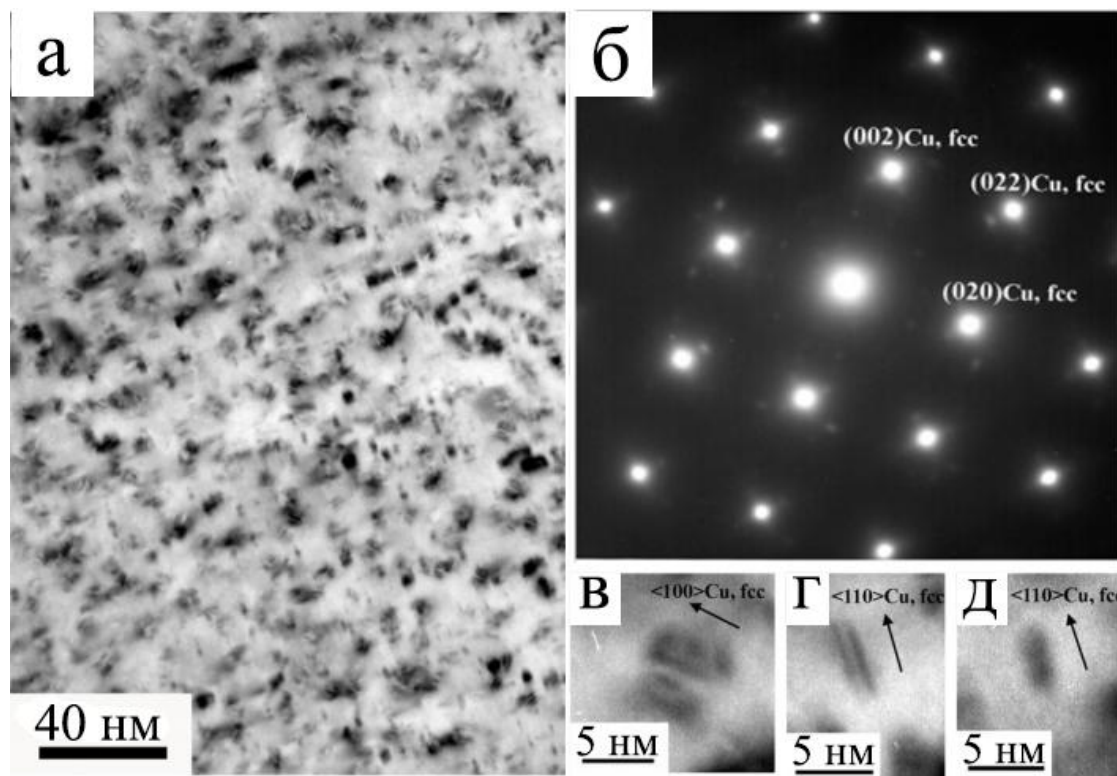


Рисунок 6 - ПЭМ сплава Cu-1%Cr-0,1%Zr после закалки с 1050 °С и старения при 440 °С (10 ч): а - изображение в светлом поле, б - дифракционная картина (ось зоны (002)), в – г - три типа выделений.

Было установлено, что именно ГЦК решетка, а также содержание хрома в частицах на уровне 45% позволяет снизить энергетический барьер образования зародыша. Атомы циркония, а также примеси Si и Fe образуют оболочку вокруг частиц Cr, осложняя коагуляцию этих частиц [11].

1.2. Методы интенсивной пластической деформации

Для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) и наноразмерной структуры в объемных образцах материала требуются специальные схемы деформирования, поскольку возможность достижения высокой интенсивности деформации при классических методах обработки металлов давлением ограничена, ввиду уменьшением поперечных размеров образцов а также ограниченной пластичности, вследствие чего, материал разрушается при степенях деформации существенно меньших, чем необходимо для глубокого

измельчения зерен [12, 13]. Методы интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяют получать объемные беспористые заготовки с УМЗ структурой и высоким уровнем свойств. Наибольшее внимание и развитие получили два метода ИПД – кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП).

1.2.1. Кручение под высоким давлением

Первые детальные исследования по влиянию высоких давлений на свойства материала были проведены в 40-х годах XX века американским физиком П. Бриджменом [14]. В 80-х годах прошлого века эти идеи были развиты и были разработаны экспериментальные используемые в настоящее время установки для кручения под высоким давлением [15, 16], принцип которых показан на рисунке 7.



Рисунок 7 - Схема кручения под высоким давлением.

Деформируемые образцы имеют форму дисков диаметром 5-20 мм и толщиной 0,2-1 мм. Образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением P . Нижний боёк вращается, и за счет сил поверхностного трения образец деформируется простым сдвигом. Основной

объем материала при этом деформируется в условиях квазигидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца. В результате образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается [12, 17].

Степень деформации при кручении под давлением определяют по формуле:

$$e = \ln\left(\frac{vr}{h}\right), \quad (1)$$

где v - угол вращения, рад;

r, h - радиус и толщина диска, соответственно.

При расчете степени сдвиговой деформации e_c часто используют формулу, применяемую в случае обычного деформирования кручением:

$$e_c = 2\pi R \frac{N}{h}, \quad (2)$$

где R – расстояние от оси образца;

N – число оборотов;

h – толщина образца.

Для сопоставления степени сдвиговой деформации при кручении со степенью деформации при других схемах деформирования первую обычно преобразовывают в эквивалентную деформацию $e_{\text{эКВ}}$. Согласно критерию Мизеса [18]:

$$e_{\text{эКВ}} = \frac{e_c}{\sqrt{3}}. \quad (3)$$

Следует отметить, что исходя из соотношений (1) - (3), степень деформации в центре образца должна быть равна нулю. Но многочисленные работы показывают, что после нескольких оборотов в центральной части образца структура также измельчается и является обычно однородной по радиусу образцов [19-21]. Помимо этого, в процессе деформации исходная толщина образца уменьшается, поэтому использование в качестве h исходной толщины образца занижает рассчитанные значения деформации по сравнению с истинными. Кроме того, структурообразование в процессе ИПД происходит под действием как внешних, так и внутренних напряжений, вклад которых в степень деформации оценить сложно. Соответственно, величины деформации, рассчитанные с помощью формул (1) - (3), лишь примерно равны реальным степеням деформации. В связи с этим при исследовании процессов эволюции микроструктуры в ходе ИПД кручением часто более правильно рассматривать количество оборотов, а не величину деформации, рассчитанную при помощи аналитических выражений.

1.2.2. Равноканальное угловое прессование

Равноканальное угловое прессование (РКУП) было разработано В.М. Сегалом с сотрудниками в 70-х годах прошлого столетия. Метод позволяет деформировать материалы без изменения поперечного сечения образцов, что позволяет осуществлять многократное деформирование [22]. Позднее была показана возможность использования этой схемы для формирования УМЗ структур в материалах [23, 24].

Принцип РКУП заключается в продавливании образцов круглого или квадратного сечения в оснастке, состоящей из двух каналов одинакового сечения, пересекающихся друг с другом под заданным углом Φ (Рисунок 8). Обычно используют угол 90° , однако в случае труднодеформируемых материалов, он может быть увеличен (как правило до 120°). При

необходимости деформацию проводят при повышенных температурах, или с использованием противодействия на выходной торец образца.

На заготовку при прессовании воздействует активная сила P со стороны пуансона, силы реакции от стенок канала и сила трения. Последняя значительно увеличивается при прессовании заготовок, длина которых $l \gg 5d$, где d – диаметр заготовки, поэтому размеры последней выбирают исходя из указанного ограничения. Диаметр поперечного сечения (или его диагональ), как правило, не превышают 20 мм.

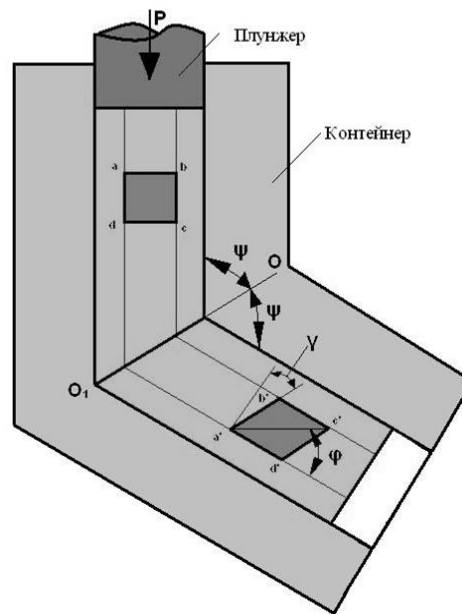


Рисунок 8 - Схема равноканального углового прессования.

В области пересечения каналы оснастки могут иметь скругления галтели. По мнению авторов [25], наиболее рациональные величины радиусов, обеспечивающие более однородное деформированное состояние составляет порядка 20% от диаметра прессуемой заготовки. Как указано в работе [12], при прессовании меди без противодействия и в оснастке без радиусов сопряжения у внешнего угла ψ пересечения каналов образуется «застойная» зона, в которой материал отделяется от заготовки в результате среза по поверхности, близкой к цилиндрической.

Упрощенно, т.е. без учета поворотной моды, степень деформации при РКУП определяется из соотношения [26]:

$$\varepsilon_N = N \left[\frac{2 \operatorname{ctg} (\Phi/2 + \psi/2) + \psi \operatorname{cosec} (\Phi/2 + \psi/2)}{\sqrt{3}} \right], \quad (4)$$

где N – число проходов заготовки через оснастку;

Φ – угол пересечения каналов, °;

ψ – угол дуги сопряжения каналов, °.

Для оценки влияния параметров оснастки на степень деформации получаемой за 1 проход РКУП на основании соотношения (4) в работе [27], были построены зависимости степени деформации для значений угла дуги сопряжения каналов от 0 до 90° в диапазоне углов пересечения каналов от 45 до 180° (Рисунок 9).

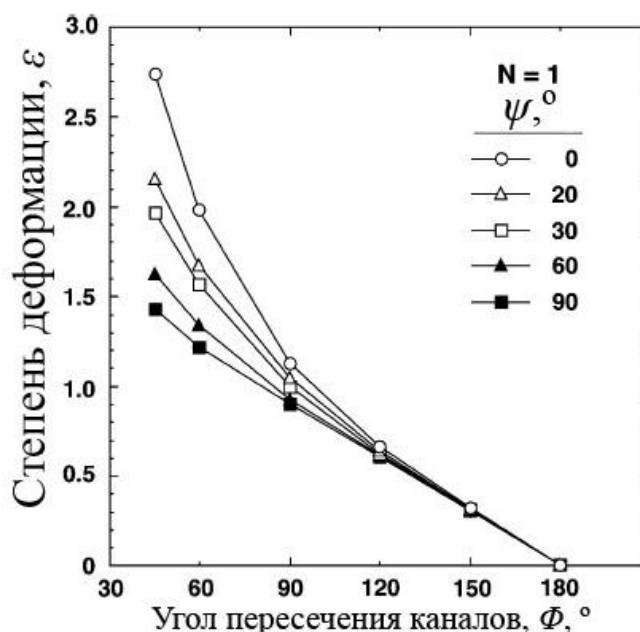


Рисунок 9 – Зависимость степени деформации, ε , от угла пересечения каналов, Φ , для различных значений угла дуги сопряжения каналов, ψ . Значения приведены для одного прохода РКУП [27].

По полученной зависимости можно сделать следующие замечания:

1. При углах пересечения каналов более 90° , угол дуги сопряжения каналов практически не оказывает влияния на степень деформации.

2. При использовании наиболее распространенной конфигурации оснастки ($\Phi=90^\circ$ и $\psi=20^\circ$) каждый проход РКУП соответствует добавочной степени деформации, равной примерно 1.

При реализации РКУП очень важными являются направление и число проходов заготовки через каналы. Алгоритмы переориентации образца между проходами называют маршрутами прессования. Схемы наиболее распространенных маршрутов приведены на рисунке 10.

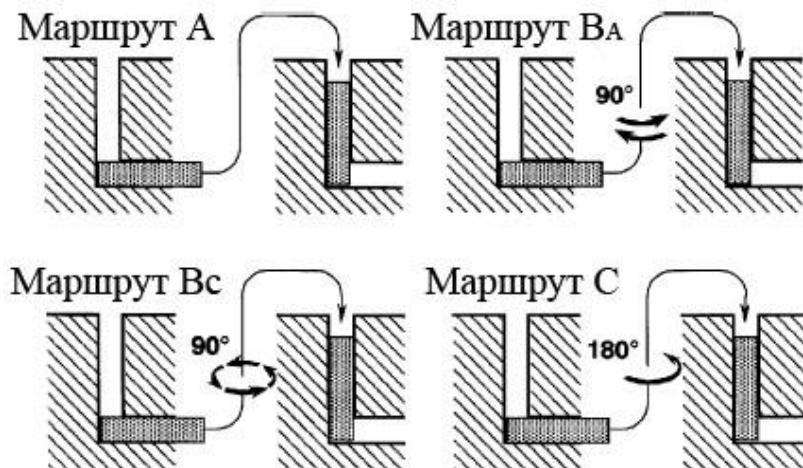


Рисунок 10 - Схемы маршрутов при РКУП.

Маршрут А осуществляется при неизменной ориентации заготовки. При деформации по маршруту В после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг продольной оси на угол 90° . Маршрут С предполагает поворот заготовки вокруг оси на 180° после каждого прохода РКУП [28]. Маршруты различаются направлениями сдвига при повторных проходах заготовки через пересекающиеся каналы и приводят к формоизменению сферической ячейки в теле заготовки в ходе РКУ–прессования [29].

1.3. Структура меди и медных сплавов после интенсивной пластической деформации

Эволюцию структуры меди в процессе КВД исследовали в работах [15, 30-32]. При относительно небольших степенях деформации (0,5 оборота) в процессе КВД в меди формируется преимущественно субзеренная структура с размером субзерна 565 нм, характеризующаяся малоугловыми разориентировками, о чем свидетельствуют размытые рефлексы на электронограмме (Рисунок 11) [30]. Структура меди после одного оборота КВД характеризуется меньшим размером субзерен (470 нм) и более высокой плотностью дислокаций. При увеличении степени деформации (до 5 оборотов) часть малоугловых границ (МУГ) трансформируется в большеугловые границы (БУГ), а средний размер зерен/субзерен уменьшается до 150 нм.

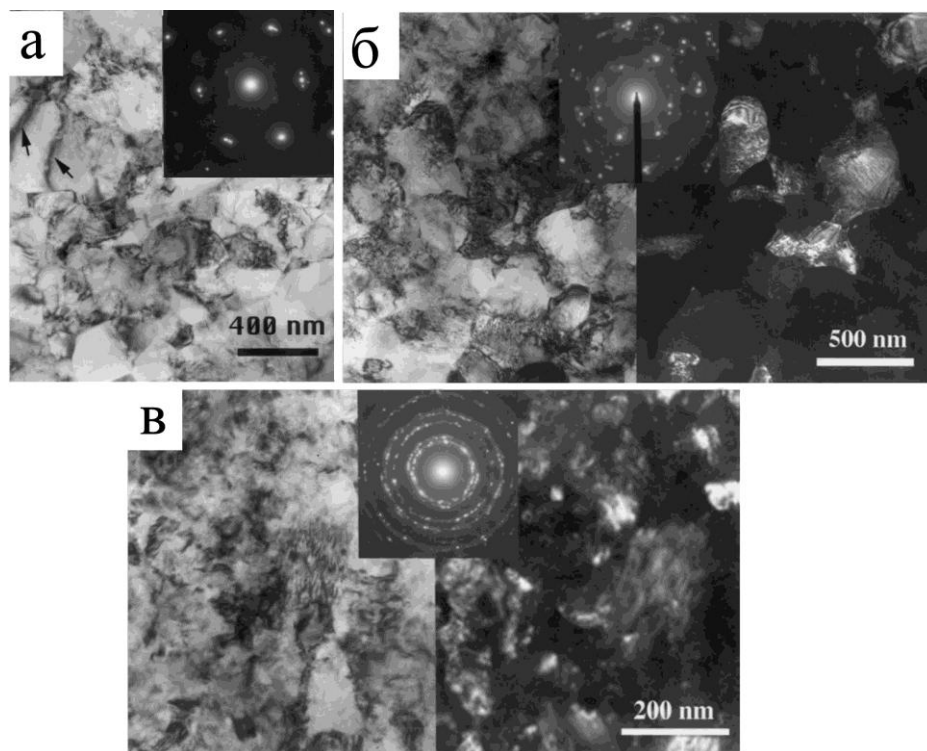


Рисунок 11 - Структура меди после КВД: 0,5 оборота (а), 1 оборот (б) и 5 оборотов (в).

Схематическая модель эволюции микроструктуры, предложенная для чистого алюминия и применимая для меди, была предложена авторами [33]

(Рисунок 12). Предложенный механизм формирования ультрамелкозернистой структуры с большеугловыми границами зерен включает следующие этапы: накопление дислокаций, формирование субзеренной структуры, частичная аннигиляция дислокаций на субграницах и увеличение разориентировки.

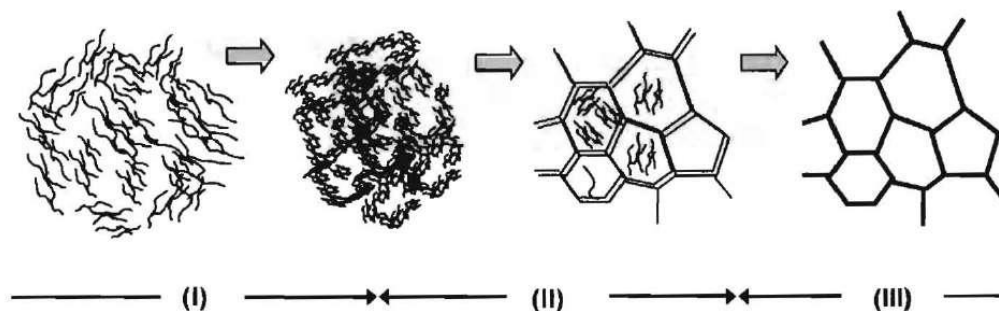


Рисунок 12 - Схематическая модель эволюции микроструктуры при ИПД.

В меди высокой чистоты (при содержании примесей менее 0,02 %) после КВД обнаружено бимодальное распределение зерен (Рисунок 13). Отсутствие дислокаций в теле крупных зерен свидетельствует о рекристаллизационных процессах, протекавших в процессе КВД [32, 34].

Проведенное *in situ* исследование эволюции микроструктуры меди в процессе КВД со скоростью 1 оборот в минуту при комнатной температуре с использованием высокоэнергетического синхротронного излучения, показало, что после 15 секунд деформирования (что соответствует $N=1/4$ оборота) структура остается крупнозернистой, после 60 секунд ($N=1$) – начинает формироваться субзеренная структура, а после 150 секунд ($N=2,5$) – формируется развитая УМЗ структура (Рисунок 14) [35].

Ширина дифракционных максимумов при этом увеличивается и достигает насыщения через ~ 2 минуты, и не изменялась при дальнейшем увеличении времени деформации вплоть до 150 с, когда кручение было остановлено. Ширина дифракционных максимумов уменьшается на 40% в течении 50 секунд после остановки ввиду релаксации накопленных дефектов решетки.

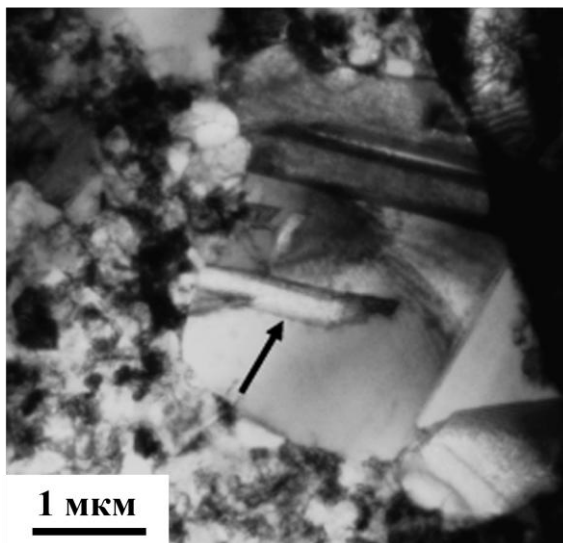


Рисунок 13 - Структура меди (99,98 масс.%) после 5 оборотов КВД.

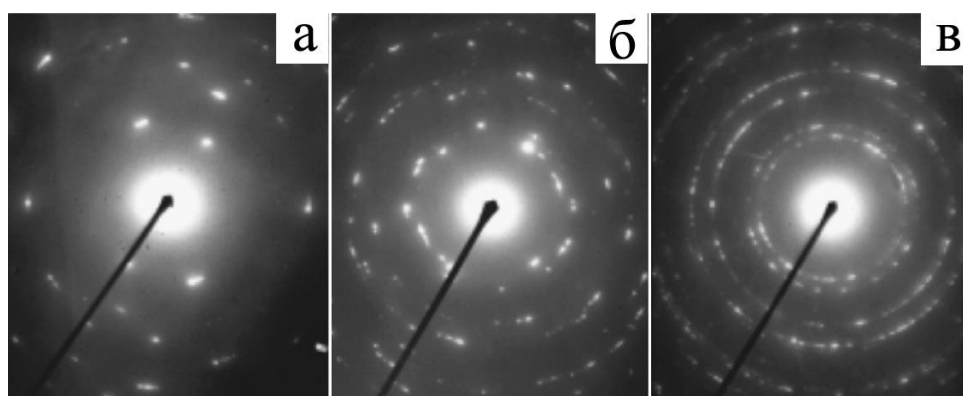


Рисунок 14 - Электронограммы образцов меди после 15 (а), 60 (б) и 150 (в) секунд деформации методом КВД при комнатной температуре со скоростью 1 оборот/минуту.

При деформации методом РКУП ориентированная ячеистая структура в меди (99,98%) образуется после 1 прохода [36, 37]. После трех проходов в структуре появляются отдельные субмикронные зерна с высокоугловыми границами. С увеличением деформации доля равноосных зерен возрастает. Наиболее быстро этот процесс протекает при РКУП по маршруту Вс, где после 10 проходов практически вся структура состоит из равноосных субмикронных

зерен. При деформации по маршрутам А и С ориентированные участки структуры наблюдаются вплоть до 25 проходов РКУП. В то же время, в работе [38] при алогичных условиях деформации в меди (99,97%) даже после 16 и 24 проходах РКУП доля высокоугловых границ составляет не более 60%.

Калориметрические исследования УМЗ меди (99,99%), полученной КВД, показали, что термостабильность УМЗ меди практически не зависит от уровня приложенного давления, и снижается с увеличением степени деформации с 210 до 130 °С [39]. При увеличении степени деформации площадь пика, характеризующая запасенную энергию деформации, увеличивается с 0,3 до 1,2 Дж/г. Похожие данные были получены в бескислородной меди после РКУП, где величина запасенной энергии достигала 0,95 Дж/г, а температуры пиков уменьшались с 220 до 170 с увеличением степени деформации [40].

Легирование меди цирконием позволяет увеличить термическую стабильность структуры со 100 до 400 °С [41]. Применение совместного легирования хромом и цирконием позволяет еще больше повысить термическую стабильность формирующейся структуры. Так, термическая стабильность структуры достигает 500 °С в экономно легированных сплавах Cu-0,092%Cr–0,086 %Zr и Cu–0,14%Cr–0,04%Zr [42, 43] после динамического канально-углового прессования (ДКУП) [44, 45] и 550 °С в сплаве Cu-1%Cr–0,1%Zr после РКУП [46].

Детальный анализ эволюции структуры в центральной и краевой части образца сплава Cu-0,1%Zr в процессе КВД под давлением 6 ГПа был проведен в работе [47]. После ¼ оборота в центральной части образца сохраняются исходные крупные зерна, однако внутри старых зерен формируется субструктура с повышенной плотностью дислокаций, доля БУГ составляет лишь 17 % (Рисунок 15). В то же время в краевой части образца доля БУГ составляет 51%, в структуре присутствуют как новые ультрамелкие зерна, так и крупнозернистые участки с внутренней субструктурой.

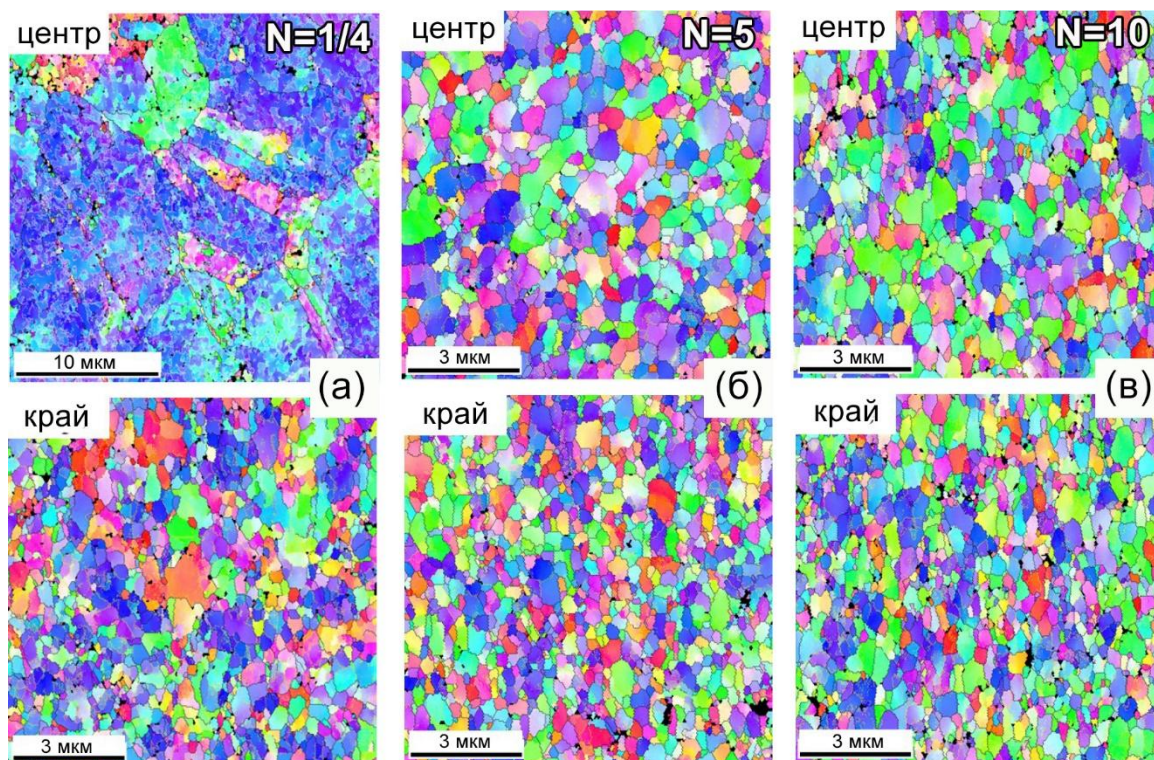


Рисунок 15 - EBSD карты сплава Cu-0,1% Zr после $\frac{1}{4}$ (а), 5 (б) и 10 (в) оборотов КВД.

Увеличение количества проходов до 5 приводит к формированию полноценной УМЗ структуры в образце, однако в краевой части размер зерна несколько меньше (240 нм), чем в центральной (290 нм) [48]. При увеличении количества оборотов до 10 зерна становятся более равноосными, размер зерна уменьшается до 270 и 230 нм, а доля БУГ увеличивается до 55 и 65% в центральной и краевой частях образца соответственно. В сплаве аналогичного состава РКУП (N=8) приводит к формированию более крупной структуры со средним размером зерна 350 нм и долей БУГ 47% [49].

Эволюция микроструктуры в предварительно отожженном сплаве Cu-1%Cr-0,1%Zr в процессе РКУП (Вс) от 1 до 16 проходов была рассмотрена в работе [50]. На рисунке 16 видно, что РКУП приводит к формированию ориентированной (наклон 45° к направлению прессования) структуры зеренно/субзеренного типа.

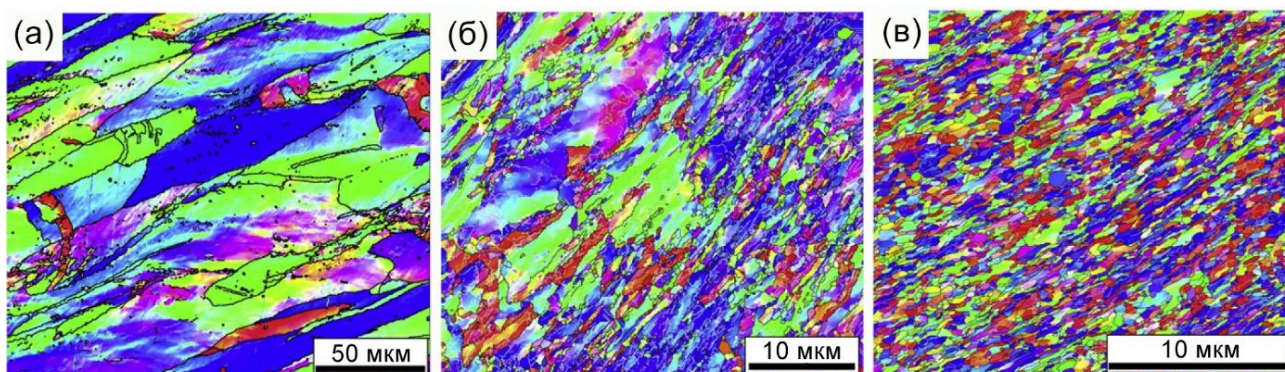


Рисунок 16 - EBSD карты сплава Cu-1%Cr-0,1%Zr после 1 (а), 4 (б) и 16 (в) проходов РКУП (Вс).

При увеличении числа проходов с 1 до 16 доля БУГ увеличивается от 25 до 70%, зерна становятся менее вытянутыми и более дисперсными (длина 730 нм, ширина 430 нм). В подобном сплаве (Cu-0,44%Cr- 0,2%Zr) после 12 проходов РКУП (Вс) авторы [51] указали размер зерна 160 нм. Различие в полученных данных может быть объяснено применением различных методов анализа (ПЭМ и EBSD).

Менее распространенный метод ИПД – аккумулируемая прокатка с соединением (АПС) [52-54] была применена к предварительно закаленному сплаву Cu-0,85%Cr-0,07%Zr [55]. После 5 проходов при комнатной температуре размер зерна был уменьшен до 210 нм при доле БУГ 63%. Последующее старение привело к некоторому увеличению размера зерна (до 240 нм) и увеличению доли БУГ до 67%.

Помимо значительного влияния на размер структурного элемента, ИПД может приводить к фазовым превращениям в низколегированных медных сплавах. Так, в сплаве Cu-0,86ат.%Cr после длительного отжига при температуре 550 °С в процессе КВД наблюдалось частичное растворение частиц Cr, в то время, как в образце, закаленном с 1000 °С протекал слабый распад твердого раствора [56]. Подобные процессы были также показаны в сплавах Cu- 4,9%Co и Cu-8%Ag [57, 58].

Аналогично традиционным методам холодной деформации, ИПД изменяет кинетику распада пересыщенного твердого раствора. Методом калориметрического анализа было установлено, что РКУП (маршрут Вс, N=12) изменяет порядок выделения частиц в сплаве Cu–0,44%Cr–0,2%Zr после закалки. При нагреве сплава после РКУП при температуре 350 °С выделяются частицы Cu₅Zr, а при температуре 440 °С – частицы Cr [51].

Влияние ИПД на выделение частиц Cr в сплаве Cu-0,7ат.%Cr-0,07ат.%Zr рассмотрено в работе [59]. Кинетика распада твердого раствора носит многостадийный характер как в литом, так и в УМЗ материалах. В литом материале с увеличением температуры распад контролируется следующими последовательными процессами: 1) роста частиц, образовавшихся при литье; 2) зарождения новых частиц в объеме зерен; 3) роста зародившихся частиц. В УМЗ сплаве процессы зарождения и роста частиц на дефектах структуры при низких температурах сменяются процессами зарождения частиц в объеме и в дальнейшем процессами роста зародившихся в объеме частиц при более высоких температурах.

Исследование влияния режима предварительной термической обработки на структуру Cu-0,3%Cr-0,5%Zr после мультиосевой деформации (МД) и РКУП (маршрут Вс) было проведено в работе [60]. Описание принципа МД приведено в работе [61]. Сплав деформировали в двух исходных состояниях: закалённом (в воду с 920 °С после 30 мин) и состаренном (при 450 °С, 1ч). Деформация проводилась при температуре 400 °С до истинной степени деформации ~4 и ~8 для МД и РКУП, соответственно. Авторы указывают, что предварительное старение более эффективно для формирования УМЗ структуры по сравнению с закалкой, поскольку доля БУГ после МД для этих состояний составляет 59 и 36%, соответственно. При этом МД позволяет сформировать более равноосную структуру с меньшим размером зерна (0,64 мкм) по сравнению с методом РКУП (1,08 мкм). Аналогичный режим РКУП сплава Cu–0,87%Cr–0,06%Zr позволяет получить структуру с меньшим размером зерна (0,8 мкм) [62].

1.4. Механические и эксплуатационные свойства меди и медных сплавов после интенсивной пластической деформации

1.4.1. Прочность и пластичность

Существенное измельчение структуры в процессе ИПД в соответствии с зависимостью Холла - Петча приводит к упрочнению материалов [63, 64]:

$$\sigma = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2}, \quad (5)$$

где d – средний размер зерна;

k_y – коэффициент, характеризующий вклад в упрочнение со стороны границ зерен;

σ_0 – предел текучести монокристалла.

В наноразмерных структурах со средним размером зерна мене 20-50 нм наблюдается отклонение от этого соотношения, что объясняется изменением механизмов деформации [65, 66]. Однако для большинства материалов после ИПД с размером зерна более 100 нм это соотношение выполняется.

Исследование влияния степени деформации при РКУП (Вс) на механические свойства при растяжении меди (99,95%) было проведено в работе [37]. Исходные отожженные образцы (N=0) характеризуются низкими прочностными свойствами, длинным периодом равномерного удлинения и достаточно быстрым разрушением после образования шейки (Рисунок 17).

Деформация до 4-х проходов РКУП приводит к увеличению предела прочности и текучести меди, существенному уменьшению области равномерного удлинения и увеличению зоны локализованной деформации. При дальнейшем увеличении количества проходов прочностные свойства несколько уменьшаются. Удлинение до разрушения образцов после РКУП находится в пределах 10 %. Аналогичные результаты были получены в работах [67-69].

В ряде работ [70-74] были показаны более высокие значения суммарного удлинения в УМЗ меди: ~15% после N=16 и 20 по маршруту Bc, ~17–19 % после N=2 и 4 по маршруту C, ~35% после N=8 и 16 по маршруту C.

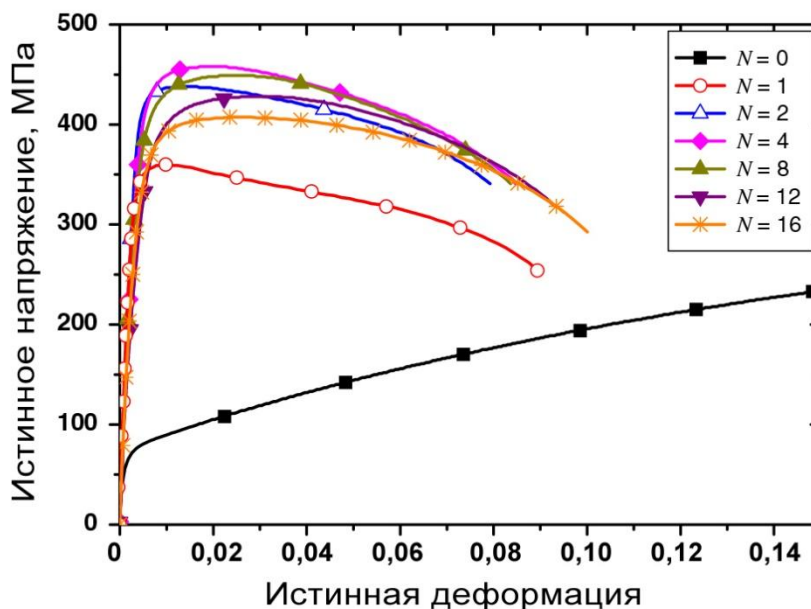


Рисунок 17 - Кривые истинное напряжение - истинная деформация при растяжении меди (99,95%) после различного количества проходов РКУП.

Поскольку, как правило, УМЗ материалы демонстрируют невысокое относительное удлинение (особенно равномерное), то вопрос о формировании материалов, обладающих одновременно высокими прочностью и пластичностью, является очень актуальным. На настоящий момент предложены следующие подходы для увеличения пластичности: формирование структуры с бимодальным распределением зерен [75, 76]; контролируемый распад твердого раствора в процессе старения после ИПД [77, 78]; формирование наноразмерных двойников [79-81]; контролирование типа границ зерен (большеугловые или малоугловые) [82-84].

Таким образом, причиной указанного выше различия в данных по относительному удлинению меди после РКУП может служить различная доля БУГ. Эта гипотеза была подтверждена в работе [85], где в сплаве Cu-0,36%Cr

после 16 проходов РКУП по маршрутам С и А при увеличении доли БУГ, относительное удлинение также возрастало.

Также в работе [86] на примере сплава $\text{Cu-0,85\%Cr-0,07\%Zr}$ после АПС показано увеличение относительного удлинения в УМЗ низколегированных медных сплавах за счет выделения дисперсных частиц. Так, после прокатки (степень деформации 80%) равномерное удлинение сплава составляло 0,6 %. После 6 проходов АПС этот показатель увеличился до 1,9%. Дополнительное старение после АПС привело к выделению дисперсных частиц и увеличению равномерного удлинения до 7,6 %.

Формирование бимодальной структуры в сплаве Cu-3ат.\%Ag путем прокатки при криогенной температуре и кратковременного отжига позволило увеличить равномерное удлинение с 1 до 10 % при незначительных потерях в прочности ($\sigma_{0,2}=550\text{--}620$ МПа) [87].

Спорным остается вопрос о наиболее предпочтительном режиме предварительной термической обработки низколегированных медных сплавов. В работе [88] рассмотрено влияние режима предварительной термической обработки на свойства сплава Cu-1\%Cr-0,1\%Zr после 4 проходов РКУП (маршрут А) при угле пересечения каналов 118° . Перед деформацией сплав был подвергнут закалке с 980°C , после чего на части образцов провели старение при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ (0,5 - 1 ч). Также образцы после закалки подвергались дополнительному старению после РКУП. Показано, что старение после закалки и РКУП приводит к незначительному увеличению прочностных свойств ввиду протекания конкурирующих процессов упрочнения от дисперсных частиц размером 4,5–5,2 нм и разупрочнения, вызванного уменьшением плотности дислокаций (Таблица 3).

Относительное удлинение сплава после закалки и РКУП при старении увеличивается с 9,2 до 12%. Прочность сплава после старения и РКУП выше, ввиду формирования структуры с более дисперсными зернами (85 нм) и частицами (2,5–3 нм), размер которых в процессе РКУП уменьшился с 5 до 2,5–

3 нм, по сравнению с исходным состаренным состоянием. Стоит однако отметить, что процесс растворения частиц негативно сказывается на электропроводности.

Таблица 3 - Свойства сплава Cu–1%Cr–0,1%Zr после различных обработок.

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	Размер зерна, нм
Закалка	101	229	50	$60 \cdot 10^3$
Закалка+450 °С (1ч)	297	405	28	-
Закалка + РКУП	429	434	9,2	144
Закалка + РКУП +450°С (1ч)	505	507	12	155
500 °С (1ч) + РКУП	540	543	8,6	85

Микротвердость сплава Cu–1%Cr–0,1%Zr значительно увеличивается после первого прохода РКУП (Bc). При дальнейшем увеличении количества проходов микротвердость увеличивается слабо, достигая максимального значения (1,7 ГПа) при N=8 проходах и не изменяется вплоть до 16 проходов [50]. В то же время в подобном сплаве Cu-0,44%Cr-0,2%Zr были получены более высокие значения микротвердости после закалки и РКУП (1,8 ГПа), кроме того последующее старение в диапазоне температур 400 – 500 ° позволило дополнительно повысить прочностные свойства за счет дисперсионного твердения [51].

В работе [89] было показано положительное влияние УМЗ структуры на формуемость сплава Cu–0,80%Cr–0,08%Zr. Так, в состоянии после закалки, РКУП (8 проходов при комнатной температуре) критерий Эриксона составил 4,05 мм по сравнению со значением 3,95, полученным в крупнокристаллическом сплаве после закалки и старения. Последующее старение УМЗ сплава при температуре 450 °С позволил дополнительно повысить формуемость сплава до 4,15 мм и 4,23 мм после 30 и 240 мин. старения, соответственно.

1.4.2. Усталостная прочность

В работе [90] показано, что режим обработки (традиционная прокатка или РКУП) не оказывает существенного влияния на усталостные свойства чистой меди (Рисунок 18). Однако примеси, находящиеся в твердом растворе, влияют на подвижность дислокаций, а, следовательно, и усталостную долговечность, в значительно большей степени [91].

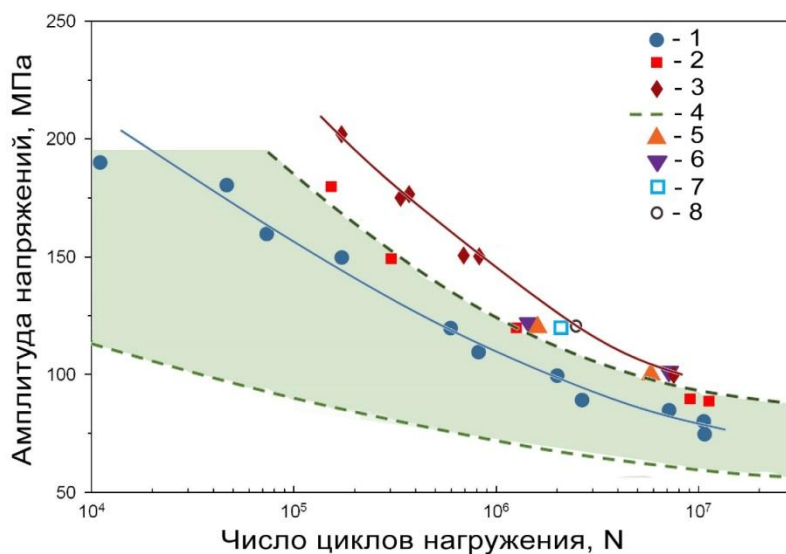


Рисунок 18 – Данные по многоциклового усталости меди после различных обработок: 1 – РКУП, N=8, маршрут Вс [92]; 2 - РКУП, N=12, маршрут Вс [93]; 3 - РКУП, N=8, маршрут Вс [94]; 4 – диапазон экспериментальных данных по холоднодеформированной (крупнокристаллической) меди [95]; 5 – холодная прокатка (68,3%) [90]; 6 – РКУП, N=1, маршрут А [90]; 7 – РКУП, N=2, маршрут А [90]; 8 – РКУП, N=4, маршрут А [90].

В связи с этим особый интерес представляет выбор оптимального содержания примесей или легирующих элементов для создания новых материалов с повышенными усталостными свойствами [92].

Результаты работы [51] показывают, что формирование УМЗ структуры (размер зерна 160 нм) в низколегированном сплаве Cu-0,44%Cr-0,2%Zr не

приводит к повышению усталостной долговечности при малоциклового усталости по сравнению с подобными крупнокристаллическими (КК) сплавами, однако в области многоциклового усталости УМЗ сплав превосходит традиционные сплавы (Рисунок 19).

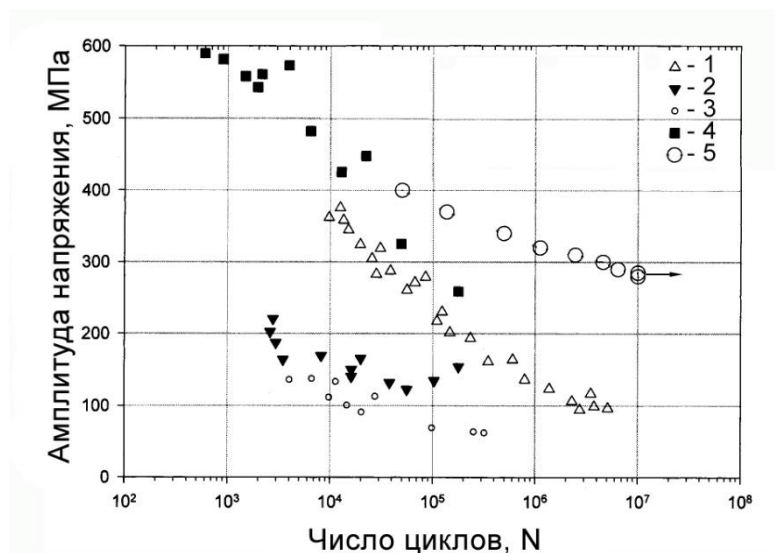


Рисунок 19 - Циклическая прочность меди и медных сплавов: 1 – КК Cu-0,75%Cr [96], 2 – КК Cu-Cr-Zr (закалка с 950 °С + старение при 475 °С (0,5 ч) [97], 3 – КК бескислородная медь (отжиг 550 °С, 2ч) [97], 4 – КК сплав сплав Cu-Ni-Be [97], 5 – УМЗ Cu-Cr-Zr [51].

При этом на примере предварительно закаленного сплава Cu-0,36%Cr показано, что маршрут РКУП, а следовательно, конфигурация зерен и кристаллографическая текстура оказывают слабое влияние на долговечность материала при многоциклового усталости в случае равных степеней деформации [85]. Предел усталости составил 160 МПа. В то же время в сплаве Cu-0,69%Cr после 4 и 6 проходов РКУП предел усталости достигал 178 и 195 МПа, соответственно [98].

В работе [99] отмечается, что бимодальное распределение зерен при ИПД, которое может быть получено в процессе динамической рекристаллизации [34], при теплой деформации или пост деформационного нагрева [100, 101], в некоторых случаях позволяет повысить прочностные и усталостные свойства

УМЗ меди. В то же время авторы [102] указывают, что бимодальное распределение зерен приводит к уменьшению усталостной долговечности меди.

1.4.3. Электропроводность

В таблице 4 приведены экспериментальные данные по удельному электрическому сопротивлению УМЗ меди (99,99%), при температурах 77, 273 и 293 К [103]. В качестве эталона использован образец после отжига при 1000°С. Удельное электросопротивление УМЗ меди при 77 К значительно отличается от соответствующих значений в обычном крупнокристаллическом состоянии. Эти результаты совпадают с полученными ранее данными [104].

Таблица 4 - Экспериментальные данные по электросопротивлению УМЗ и крупнокристаллической (КК)

Температура, К	Удельное электросопротивление УМЗ меди, 10^{-8} Ом	Удельное электросопротивление КК меди, 10^{-8} Ом
293	2,46	2,40
273	2,24	2,17
77	0,48	0,25

Однако измерения при комнатной температуре показывают близкие значения удельного электрического сопротивления для УМЗ и КК состояний. Следовательно, повышенные значения электросопротивления кристаллической решетки при комнатной температуре сравнимы со значениями удельного электрического сопротивления от границ зерен.

В низколегированных медных сплавах для получения оптимального сочетания электропроводности и прочностных свойств должна быть

сформирована структура, в которой УМЗ медная матрица должна быть максимально свободна от атомов легирующих элементов [105].

В работе [106] сформулированы общие требования к структуре, обеспечивающей одновременно высокие прочность и электропроводность: наноразмерные частицы должны располагаться преимущественно на границах зерен, что с одной стороны минимизирует рассеяние электронов, а с другой стороны повышает стабильность структуры.

Одним из подходов для получения такой структуры является применение закалки, ИПД и последующего старения. УМЗ структура, полученная в ходе ИПД обеспечивает высокую прочность, а последующее старение приводит к распаду пересыщенного твердого раствора и, следовательно, повышению электропроводности. Такой подход был реализован в работах [51, 55, 107-111] на примере сплавов Cu-0,73%Cr, Cu- 2,9%Ni-0,6 %Si и сплавов системы Cu-Cr-Zr.

Другим методом получения УМЗ медных сплавов с повышенными прочностью и электропроводностью является ИПД образцов в предварительно состаренном состоянии. Такой подход имеет как свои преимущества, так и недостатки. С одной стороны, после старения сплавы более прочные и требуют более высоких усилий при деформации. Кроме того, дисперсные частицы в процессе деформации могут растворяться и, тем самым, уменьшать электропроводность. С другой стороны, устраняется проблема, связанная с возможными рекристаллизационными процессами в ходе пост деформационного старения. В предварительно состаренном при температуре 450 °С в течение 4 часов сплаве Cu-0,87% Cr-0,06%Zr РКУП при повышенных температурах (200-400 °С) приводит лишь к небольшому уменьшению электропроводности с 80 до 70 %IACS [62].

На примере предварительно закаленного сплава Cu-0,63%Cr-0,1%Ag-0,1%Ni-0,25%W была показана возможность увеличения электропроводности УМЗ сплава не только за счет статического пост деформационного старения, но

также за счет реализации динамического распада пересыщенного твердого раствора [112]. Так, КВД при температуре 300 °С позволял достигнуть электропроводности 93% IACS, в то время как после КВД при комнатной температуре электропроводность составляла лишь 34% IACS. Применение дополнительного старения при 450 °С в последнем случае увеличивало электропроводность до 81-85%.

1.4.4. Коррозионная стойкость, износостойкость и ползучесть

Исследование других эксплуатационных свойств меди и медных сплавов показали, что коррозионная стойкость повышается при формировании УМЗ структуры, а сопротивление ползучести снижается.

Ток коррозии в УМЗ меди меньше, чем в крупнокристаллической, а коррозионное повреждение довольно равномерно, несмотря на повышенную плотность дислокаций и высокой объемной доли границ зерен [113, 114].

В работах [115, 116] испытание на ползучесть при 400 °С сплава Cu-0,2%Zr показало, что после 1 прохода РКУП сопротивление ползучести возрастает по сравнению с исходным состоянием, однако при увеличении количества проходов долговечность при ползучести уменьшается. Несмотря на значительное упрочнение, сплав после РКУП демонстрирует повышенное удлинение при ползучести, очевидно за счет формирования большеугловых границ зерен.

Износостойкость УМЗ материалов остается плохо изученной. В работах, опубликованных по данной теме нет единого мнения о влиянии УМЗ структуры на трибологические свойства металлов и сплавов [117]. Так в технически чистой меди после обработки методом РКУП – Conform коэффициент трения на 12 – 20% меньше, чем в отаженном крупнокристаллическом состоянии [118]. В работе [119] была исследована износостойкость сплава Cu-0,1% Zr после РКУП. В исходном отожженном состоянии размер зерна составлял 30 мкм, после 8 проходов РКУП – 350 нм. РКУП приводит к уменьшению средних

значений коэффициента трения и потери объема при износе образцов. Морфология поверхности износа образца после РКУП показывает, что механизм микро-износа включает в себя абразивный и окислительный износ. Аналогичные результаты были получены в сплаве $\text{Cu-0,80\%Cr-0,080\%Zr}$, где было показано, что износостойкость материала увеличивается с увеличением прочности [109]. Потеря массы минимальна в образце после закалки, РКУП и старения при $450\text{ }^\circ\text{C}$ и максимальна в образце после закалки. Повышение износостойкости и уменьшение коэффициента трения также было продемонстрировано в УМЗ сплаве Cu-10\%Al-4\%Fe после РКУП [120].

Однако в работе [121] показано, что в сплаве $\text{Cu-0,3\%Cr-0,5\%Zr}$ после одного прохода РКУП при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ (как в исходно закаленном, так и в предварительно состаренном состояниях) износостойкость значительно снижается, что авторы работы объясняют высокой плотностью дислокаций, формирующих преимущественно малоугловые границы зерен. Увеличение числа проходов РКУП и, следовательно, доли границ зерен с высокоугловыми разориентировками, приводит к восстановлению уровня износостойкости до значений, характерных для крупнокристаллического материала.

1.5. Выводы по главе 1

1. Для получения материалов на основе меди, обладающих одновременно высокой прочностью и электропроводностью целесообразно применять легирование элементами, имеющими ограниченную и переменную растворимость в медной матрице. Наиболее хорошо изученными являются сплавы системы Cu-Cr (хромовые бронзы) и Cu-Cr-Zr (хромоциркониевые бронзы). Hf может быть рассмотрен как подходящая альтернатива Zr в низколегированных медных сплавах, однако исследований подобных систем практически не проводилось.

2. Показана эффективность методов интенсивной пластической деформации для формирования ультрамелкозернистой структуры в меди и сплавах на ее основе. При этом режимы предварительной термической обработки, химический состав сплава, выбранный метод деформации может влиять на свойства УМЗ материала, включая его прочность, электропроводность и термическую стабильность достигнутого упрочнения.

3. Анализируя имеющиеся в литературе данные о свойствах дисперсионно - твердеющих хромосодержащих бронзах, было принято целесообразным в качестве холодной пластической деформации между закалкой и старением использовать методы интенсивной пластической деформации, в результате которой можно ожидать значительного повышения прочностных свойств за счет получения ультрамелкозернистой структуры материала, а в качестве материала для исследования выбрать хромовую бронзу с гафнием.

2. Материалы и методики исследования

2.1. Исследуемые материалы и их обработка

Материалами исследования в работе послужили сплавы систем Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Hf, Cu-Cr-Zr и Cu-Cr-Hf. В качестве шихтовых материалов использовали медь марки МОБ (чистотой 99,97 %), хром ЭРХ чистотой 99,96 %, гафний чистотой 99,8% и цирконий 99,875%. Для выплавки сплавов дополнительно изготавливались лигатуры Cu-10%Cr, Cu-11%Zr и Cu-19%Hf. Плавка сплавов осуществлялась в вакуумной дуговой печи в атмосфере очищенного аргона на медном водоохлаждаемом поддоне с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода. Для достижения равномерного распределения легирующих элементов в слитках, их переплавляли 4 – 5 раз. Кристаллизация сплава проходила непосредственно на поддоне. В этом случае получали слитки диаметром 100 мм и толщиной 10 мм, которые шлифовали для снятия дефектов от плавки и ковали в горячем состоянии (температура нагрева 800°С) на ковочном молоте на квадрат, вращая слиток на 90°, после чего обжимали в оправках на круг диаметром 12 мм. Температура нагрева перед ковкой и между обжимами составляла 800°С. Получали прутки длиной ~ 400 мм и диаметром 12мм, которые разрезали на заготовки длиной 100 мм и обтачивали до диаметра 10 мм.

Для исследования эксплуатационных свойств, сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере аргона в корундовых тиглях и отливали в изложницу диаметром 50 мм и высотой 100 мм. Далее слитки сплавов прессовали на прутки диаметром 10 и 20 мм при температуре 800°С.

Составы сплавов приведены в таблице 5 (все проценты приведены в весовых долях). Содержание легирующих элементов в сплавах контролировалось химическим анализом, который осуществлялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием индуктивно-связанной плазмы (Inductivity Coupled Plasma-Atomic Spectrometer) на приборе ULTIMA 2С, Jobin-Yvon Firm.

Сплавы перед деформацией подвергались термическим обработкам по двум режимам: закалка в воду и отжигу с последующим охлаждением в пространстве печи. Выдержка в печи при температуре обработки в обоих случаях составляла 2 часа. Температуры обработки сплавов приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Химические составы и температуры обработки исследуемых сплавов.

Сплав	Содержание легирующих элементов, масс.%			Температура обработки, °С	
	Cr	Zr	Hf	Закалка	Отжиг
Cu - Cr	0,7	-	-	1000	1000
				900	600
Cu - Hf	-	-	0,9	900	900
Cu - Cr - Hf	0,7	-	0,9	900	900
Cu - Zr	-	0,18	-	900	900
Cu - Cr - Zr	0,5	0,08	-	1000	1000
	0,1	0,06	-	1000	-
	1	0,1	-	1000	-
	0,3	0,5	-	1000	-
	0,8	0,19		1000	-

Дополнительно слиток сплава Cu-0,18%Zr подвергался прессованию при температуре 500 °С (степень вытяжки 5,4).

Интенсивную пластическую деформацию проводили методами кручения под высоким давлением (на образцах после всех режимов предварительной обработки) и равноканального углового прессования (на образцах после закалки).

КВД проводилось на образцах диаметром 10 мм, в лунке глубиной 0,2 мм, при комнатной температуре под давлением 4 ГПа, со скоростью 1 оборот/мин. Было осуществлено 5 оборотов для каждого образца.

Для исследования влияния приложенного давления и степени деформации на структуру и свойства сплавов, дополнительно провели КВД сплава Cu-0,18%Zr в состоянии после теплого прессования. Деформацию в данном случае проводили под давлениями 2 и 4 ГПа, при каждом из которых осуществляли 3, 5 и 15 оборотов.

Для исследования влияния степени деформации при КВД на фазовые превращения, эволюцию микроструктуры и текстуры сплав Cu-0,9%Hf был подвергнут КВД после закалки в воду с температур 500 и 900 °С после длительных выдержек (> 1000 часов). Количество оборотов равнялось 0,5, 3, 5 и 15.

Для исследования износостойкости сплавов после ИПД были изготовлены образцы сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr методом КВД при комнатной температуре с $P=6$ ГПа при $N=15$ (оборотов) на образцах диаметром 20 мм в «лунке» глубиной 1 мм.

Равноканальное угловое прессование осуществлялось при комнатной температуре по маршруту Вc. Для деформации использовался вертикальный гидравлический пресс с номинальной силой не менее 25 тонн. Скорость прессования составляла 1 – 25 мм/сек. РКУП проводили при комнатной температуре и угле пересечения каналов $\varphi=90^\circ$, количество проходов $N = 6$. Сплав Cu-0,7%Cr-0,9%Hf был также продеформирован до 10 проходов РКУП.

Для исследования термической стабильности упрочнения сплавы после деформации нагревали в диапазоне температур от 50 °С 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.

2.2. Методики исследования

Шлифы для металлографического анализа готовили механическим шлифованием и полированием с использованием в качестве абразива трехоксида хрома. Для травления применяли 10- и 30%-ный водный раствор персульфата аммония ((NH₄)₂S₂O₈). Металлографическую структуру образцов в исходном состоянии исследовали на оптических микроскопах Axio Observer D1m Carl Zeiss и NEOPHOT-21. Количественный металлографический анализ проводили с использованием программы ImageExpertPro3 фирмы «Nexsys»

Субмикроструктуру образцов после ИПД исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа «JEM-2100». Образцы механически утоняли до толщины 0,12 мм на наждачной бумаге. Тонкие фольги готовили ионной полировкой на установке GATAN 600. Размеры структурных элементов определяли с использованием программы ImageExpertPro3 фирмы «Nexsys».

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре высокого разрешения Nonius FR591 с вращающимся анодом на излучении CuK α_1 . Анализ рентгеновских дифракционных данных осуществлялся при помощи полнопрофильного CMWP - метода (Convolutional Multiple Whole Profile fitting) [122, 123]. В этой процедуре, дифракционные картины описываются суммой сложнопрофильной линии фона и свертки инструментальной и теоретической функций. Теоретическая функция связана с размером кристаллитов, дислокациями и двойниками и основана на модели, в которой кристаллиты имеют сферическую форму с логнормальным распределением по размерам, а искажения кристаллической решетки обусловлены присутствием дислокаций. Текстура в виде трех неполных полюсных фигур {111}, {200}, {220} была исследована методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в CoK α -излучении. Были использованы диапазоны углов наклона α (0 ÷ 70°) и поворотов β (0 ÷ 360°) с шагом 5° по углам α и β . Падение интенсивности на

периферийной части ПФ вследствие эффекта дефокусировки корректировали с помощью поправочных коэффициентов, рассчитанных исходя из условий рентгенографической съемки полюсных фигур [124].

Образцы для EBSD-анализа подвергались шлифовке и электролитической полировке на установке TenuPol-5 с использованием электролита следующего состава: 500 мл дистиллированной воды, 250 мл этанола (95 %), 250 мл фосфорной кислоты. EBSD анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе (Zeiss Ultra 55) с эмиссионной электронной пушкой, шагом сканирования 40 нм и ускоряющим напряжением 10 – 15 кВ.

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. Метод измерения микротвердости регламентируется ГОСТ 9450 - 76. При построении кривых температурной зависимости микротвердости в образцах после КВД измерения проводились на середине радиуса образца.

Испытания на одноосное растяжение проводили на машине «INSTRON 3382» (максимальная нагрузка 10 т) при скорости растяжения 1 мм / мин на образцах с размером рабочей части 5,75×2×1 мм. Из РКУП заготовки образцы вырезались вдоль плоскости прессования (последнего цикла). Управление испытанием, сбор данных и формирование отчета производилось с использованием программного обеспечения Bluehill™ фирмы Wolpert Wilson.

Для испытания на усталость были изготовлены плоские образцы по типу III (ГОСТ 25.502-79) толщиной 1 мм и длиной 45 мм с корсетной рабочей частью радиусом 10 мм. Из РКУП заготовки образцы вырезались вдоль плоскости прессования (последнего цикла). Поверхность рабочей части образцов подвергалась механической шлифовке, полировке на сукне с использованием взвеси Cr₂O₃ в воде и электрополировке в 50% водном растворе ортофосфорной кислоты). 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. Фрактографические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA \\SBU.

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 использовался шарик из сплава Al_2O_3 диаметром 6 мм. Перед испытаниями поверхность образцов подвергалась полировке. Шероховатость поверхности составляла $0,2 \pm 0,1$ мкм. Износостойкость оценивали по потере массы с использованием микровесов с точностью $\pm 0,1$ мг, а также по потере объема, оцененной бесконтактным профилометром. В каждом случае проводилось 3 измерения.

Измерение электросопротивления осуществляли 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 пересчитывались 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 проверки работоспособности прибора был использован набор стандартных образцов СО-220 из медных сплавов с определенной электропроводностью. Измерения проводили с помощью преобразователя ПФ-ИЭ-4-Сu, диапазон измерений которого составляет 25-59 МСм/м, предел основной относительной допускаемой погрешности измерения - 2%, зона контроля – диаметром 4 мм.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием прибора DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH в защитной атмосфере аргона в корундовых тиглях (Al_2O_3). В качестве эталона

использовался образец бескислородной отожженной меди. Масса исследуемых образцов и эталона составляла около 100 мг. Образцы нагревали от 20 до 900 °С со скоростью нагрева 10 °С в минуту. Образцы перед испытанием образцы подвергались химической полировке в 10% растворе азотной кислоты и промыты в спирте для удаления наклепа от вырезки и шлифовки.

Для исследования полученных материалов был выбран тип составного водоохлаждаемого электрода. Используемый электрод состоит из оправки и вставки. Оправка изготовлена из промышленной бронзы марки БрХ. Основную нагрузку в процессе сварки несет вставка, изготовленная из исследуемых материалов.

Испытания электродов проводились на машине точечной сварки МТ1220 оснащенной контроллером контактной сварки ККС-01 в режиме короткого замыкания при усилии создаваемом на электродах 3000 Н, длительности импульса 0,4 с и темпе сварки 38 сварок/минуту. После каждого цикла электроды размыкались. Сила тока варьировалась в диапазоне 6,0-6,8 кА в рамках программы компенсации износа электрода в контроллере. Для каждого исследуемого состояния было изготовлено 2 вставки, которые работали в паре в ходе одного эксперимента. Размер рабочей зоны электрода определяли по отпечатку на цинковой пластине до испытания, после 1000, 2000, 3000 и 4000 циклов сварки. Степень износа приведена как среднее значение площади рабочей зоны нижнего и верхнего электродов, приведенное к площади рабочей зоны до испытания.

3. Структура и свойства сплавов на основе меди после кручения под высоким давлением

3.1. Микроструктура сплавов до деформации

Низколегированные бронзы систем Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Hf, Cu-Cr-Zr, Cu-Cr-Hf являются дисперсионно-упрочняемыми сплавами, в которых растворимость легирующих элементов значительно уменьшается по мере понижения температуры. На рисунке 20 приведены соответствующие диаграммы двойных систем Cu-Cr, Cu-Zr и Cu-Hf и два изотермических сечения тройных диаграмм Cu-Cr-Zr и Cu-Cr-Hf.

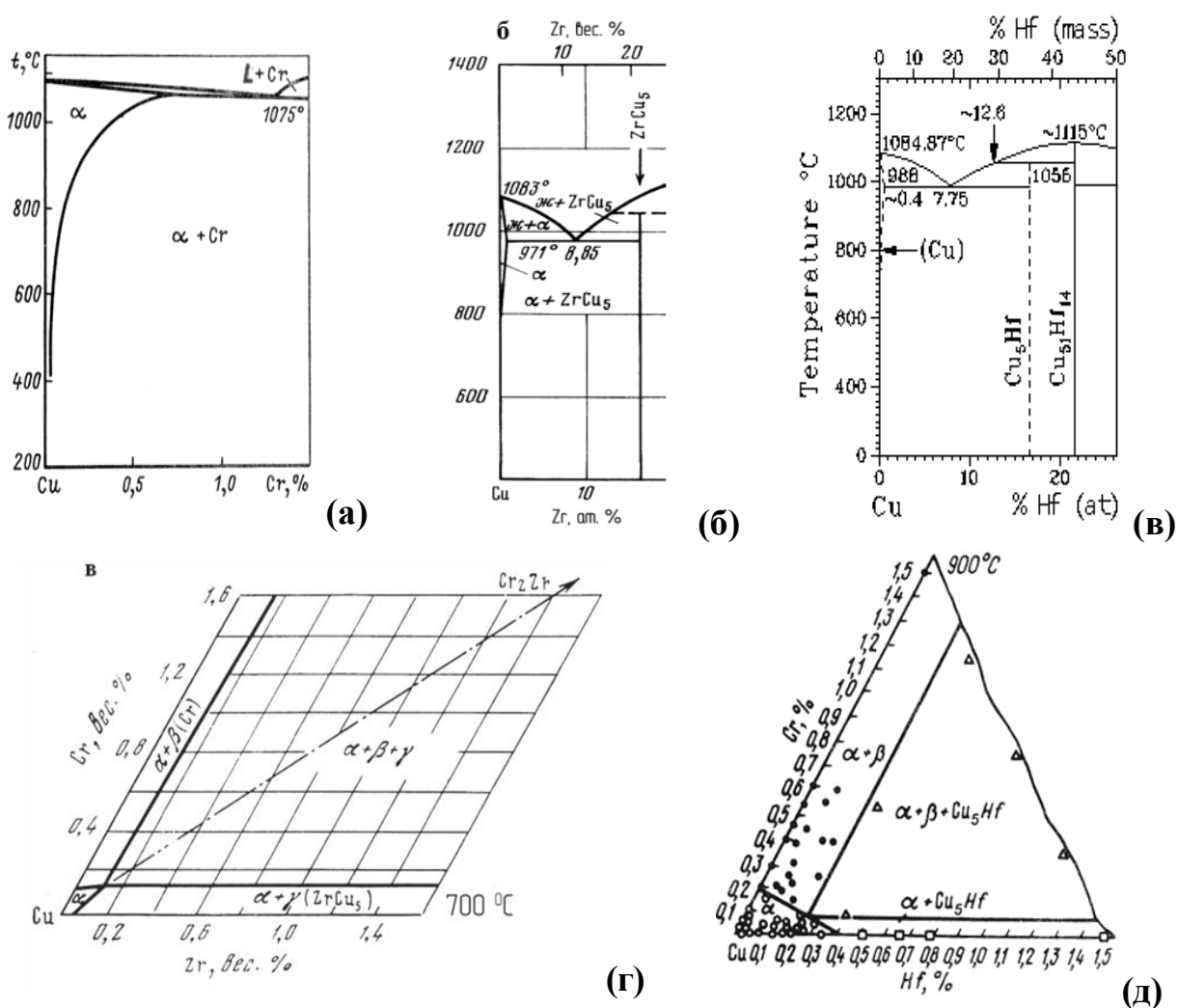


Рисунок 20 – Диаграммы состояния исследуемых систем: а – медный угол диаграммы Cu–Cr [5]; б - медный угол диаграммы Cu–Zr [9]; в - медный угол диаграммы Cu–Hf [9]; г – изотермическое сечение диаграммы Cu–Cr– Zr при 700°C [125]; д - изотермическое сечение диаграммы Cu–Cr– Hf при 900°C [125].

В литом состоянии структура сплавов состоит из дендритов твёрдого раствора на основе меди с распределёнными по границам дендритов частицами фаз в соответствии с диаграммой состояния (Рисунок 21а).

В сплавах, содержащих хром, из твёрдого раствора выделяются частицы на основе хрома со средним размером $\sim 1,5$ мкм. Поскольку растворимость меди в хrome в твёрдом состоянии невелика и составляет $\sim 0,06\%$ при температуре 1150°C и уменьшается практически до нуля при более низких температурах [1], частицы хрома в дальнейшем будут упоминаться как (Cr) или Cr-фаза. В сплавах, содержащих Zr и Hf, присутствуют более крупные (3,5 мкм) частицы интерметаллидного соединения Cu_5Zr или Cu_5Hf .

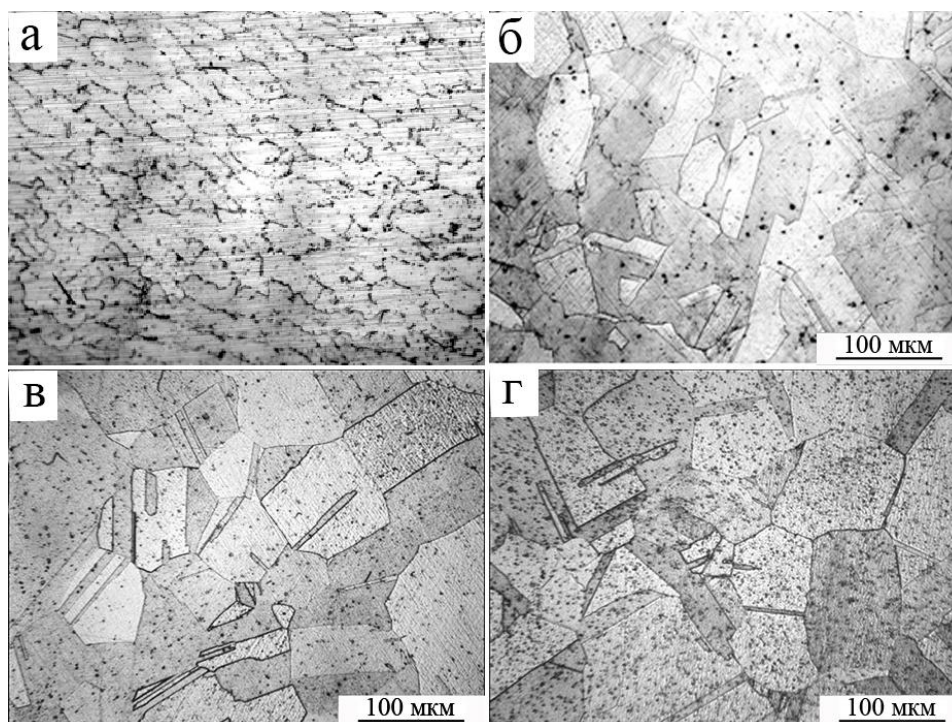


Рисунок 21- Микроструктура сплавов до деформации: Cu-0,7 %Cr в литом состоянии (а), Cu-0,18 %Zr после горячейковки (б), Cu-0,5%Cr-0,08%Zr после закалки (в) и отжига (г).

Последующая горячаяковка и закалка приводят к формированию более равномерной структуры со средним размером зерна твёрдого раствора на

основе меди 150 – 200 мкм и к частичному растворению вторых фаз (Рисунок 21 б,в). Однако поскольку во всех случаях содержание легирующих элементов несколько превышает их растворимость в меди при температурах закалки, то в структуре сплавов присутствуют избыточные частицы не растворившихся фаз. Отжиг приводит к распаду пересыщенного твердого раствора и выделению частиц (Cr), Cu_5Zr и Cu_5Hf (Рисунок 21 г).

3.2. Структура, микротвердость и электропроводность сплавов после кручения под высоким давлением

3.2.1. Сплав Cu - 0,7% Cr

На рисунке 22 приведены зависимости микротвердости и электропроводности сплава Cu - 0,7% Cr от температуры нагрева в двух исходных состояниях (закалка с 1000 °С и отжиг при температуре 1000 °С) и после последующего КВД (закалка+КВД и отжиг+КВД). КВД приводит к существенному повышению микротвердости сплава после всех выбранных режимов предварительной термической обработки. Микротвердость образца после закалки и КВД выше, чем после отжига и КВД, а электропроводность значительно меньше, что обусловлено присутствием в твердом растворе атомов хрома.

Исследования показали значительное влияния исходной термической обработки на стабильность формирующейся в процессе КВД структуры в случае сплава Cu–0,7%Cr. Микротвердость образца после отжига и КВД резко снижается при температуре выше 200 °С.

Микротвердость образца с исходно закаленной структурой начинает снижаться при более высокой температуре (300 °С), и процесс разупрочнения протекает в широком интервале температур. Электропроводность сильно изменяется с температурой, что свидетельствует о выделении из пересыщенного твердого раствора Cr – фазы. Однако при температуре, когда распад твердого раствора завершается и уровень электропроводности достигает

высокого значения, сплав существенно разупрочняется, что свидетельствует о низкой эффективности частиц (Cr) для стабилизации УМЗ структуры при нагреве.

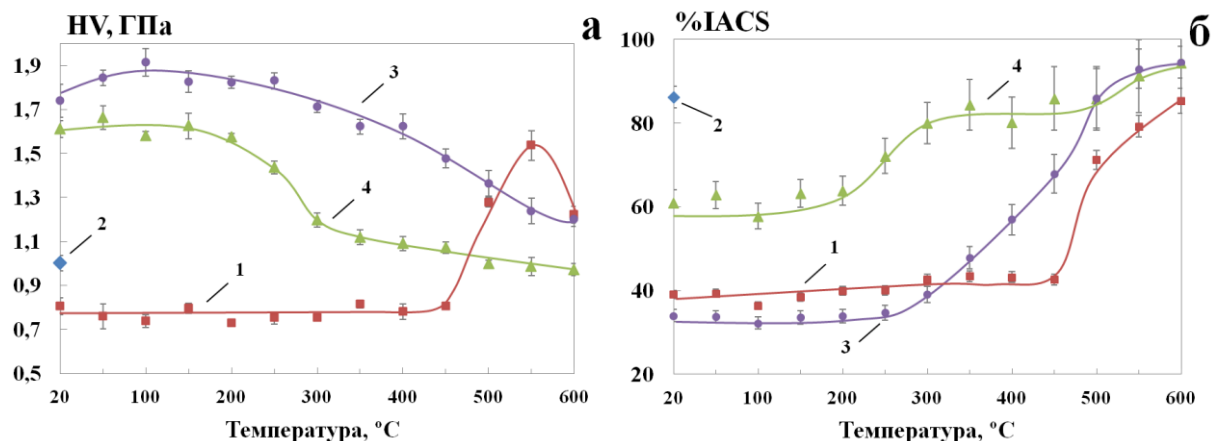


Рисунок 22 – Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,7%Cr после закалки в воду с 1000 °С (1), отжига при температуре 1000 °С (2), закалки в воду с 1000 °С+КВД (3) и отжига при температуре 1000 °С + КВД (4).

При традиционной обработке, в виде закалки без КВД, в сплаве Cu–0,7%Cr наблюдается старение в диапазоне температур (450 – 550) °С. Очевидно, что после ИПД распад пересыщенного твердого раствора сдвигается в область более низких температур, осложняя рекристаллизационные процессы и повышая термическую стабильность структуры.

Уменьшение температуры предварительной закалки с 1000 до 900 °С (Рисунок 23) не приводит к изменению микротвердости сплава после КВД, однако уменьшает температуру начала разупрочнения с 300 до 250 °С. Очевидно это связано с уменьшением доли хрома, находящегося в твердом растворе и замедляющего процессы возврата и рекристаллизации. Аналогичный эффект был показан в случае отжига. Уменьшение температуры предварительного отжига до 600 °С приводит к уменьшению термической стабильности до 100 °С, что соответствует значениям, полученным в чистой

УМЗ меди [126]. Повышенная прочность сплава Cu - 0,7% Cr после КВД обусловлена формированием ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерна 209 нм (Рисунок 24).

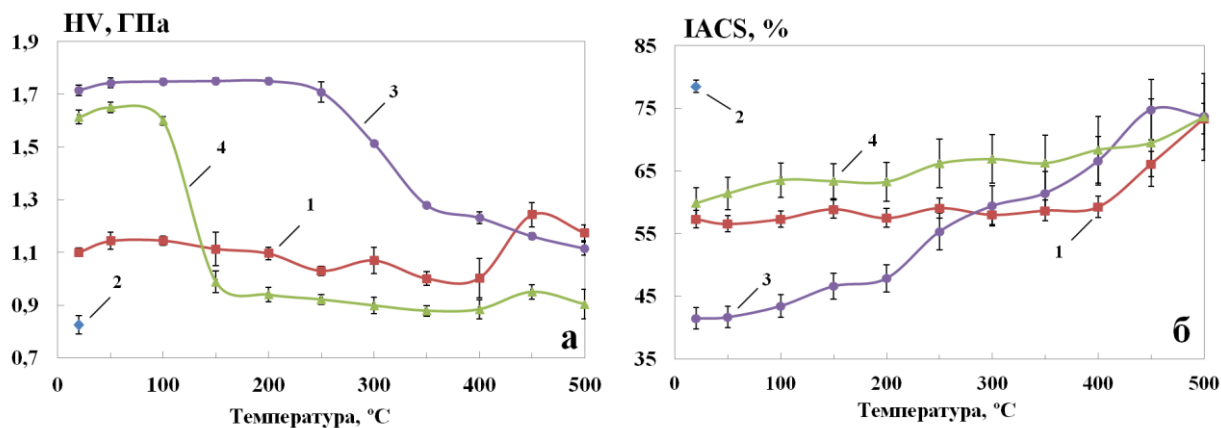


Рисунок 23 – Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры нагрева сплава Cu - 0,7% Cr после закалки в воду с 900 °C (1), отжига при температуре 600 °C (2), закалки в воду с 900 °C + КВД (3) и отжига при температуре 600 °C + КВД (4).

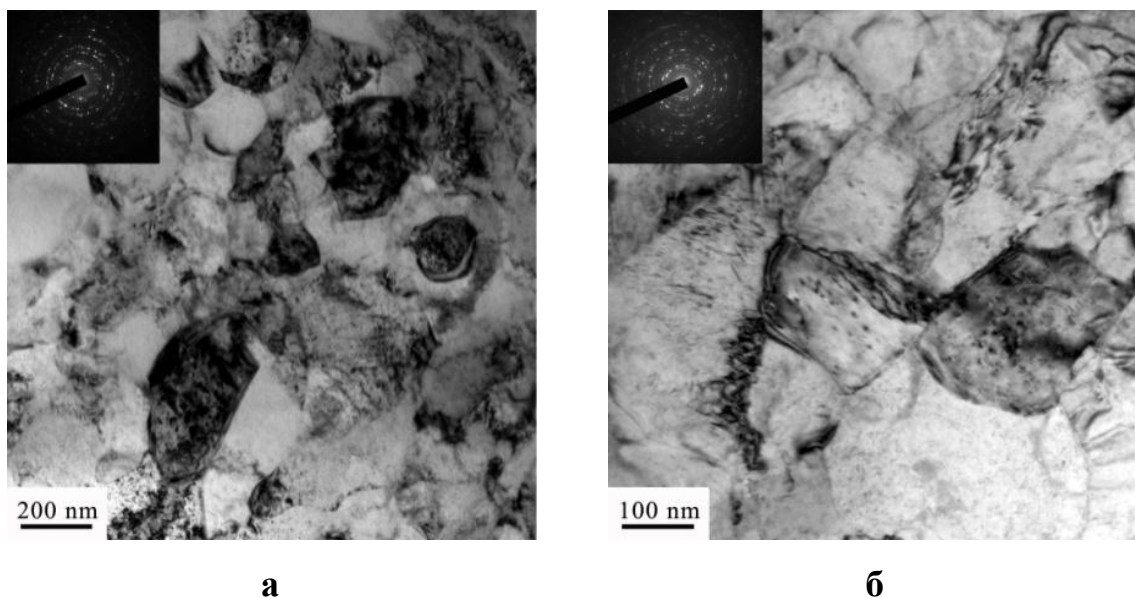


Рисунок 24 - Структура сплава Cu - 0,7% Cr после закалки с 1000 °C + КВД (а), а также закалки с 1000 °C + КВД+старения при 300 °C (1 ч).

Последующее старение при температуре 300 °С приводит к небольшому увеличению размера зерна до 245 нм, границы зерен становятся более равновесными.

Следует отметить, что в данном сплаве не представляется возможным получить одновременно высокие механические свойства и электропроводность из-за низкой термической стабильности структуры, формирующейся в ходе КВД.

3.2.2. Сплав Cu - 0,18% Zr

Проведено исследование влияния степени деформации (количества оборотов) и приложенного давления при КВД на структуру и свойства сплава Cu - 0,18% Zr после теплой экструзии. С увеличением степени деформации микротвердость повышается вплоть до N = 15 оборотов (Рисунок 25). Эта закономерность отличается от типичной закономерности, когда микротвердость при N = 5 оборотах выходит на установившуюся стадию [17]. Это может быть связано с изменением зеренной и субзеренной структуры, а также с процессами растворения частиц второй фазы Cu_5Zr в ходе ИПД. Значения микротвердости для давления 4 ГПа находится несколько выше, чем для давления 2 ГПа, но в пределах погрешности.

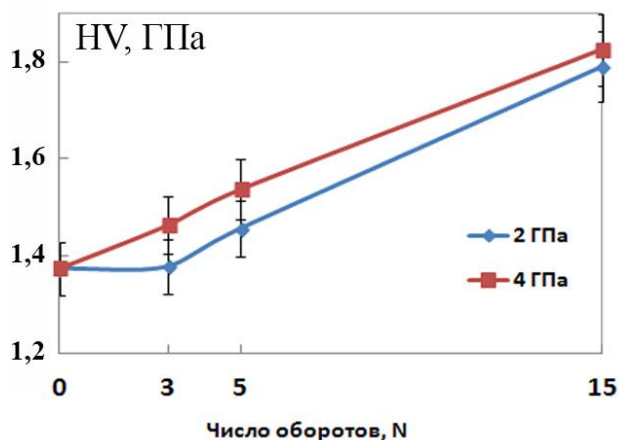


Рисунок 25 - Зависимость микротвердости от степени деформации.

При 2 ГПа и степени деформации $N = 3$ формируется субзеренная ориентированная структура с высокой плотностью свободных дислокаций (Рисунок 26 а). С увеличением давления до 4 ГПа при этой степени деформации размер структурных элементов уменьшается, структура становится менее ориентированной, формируются относительно равноосные субзерна (Рисунок 26 б).

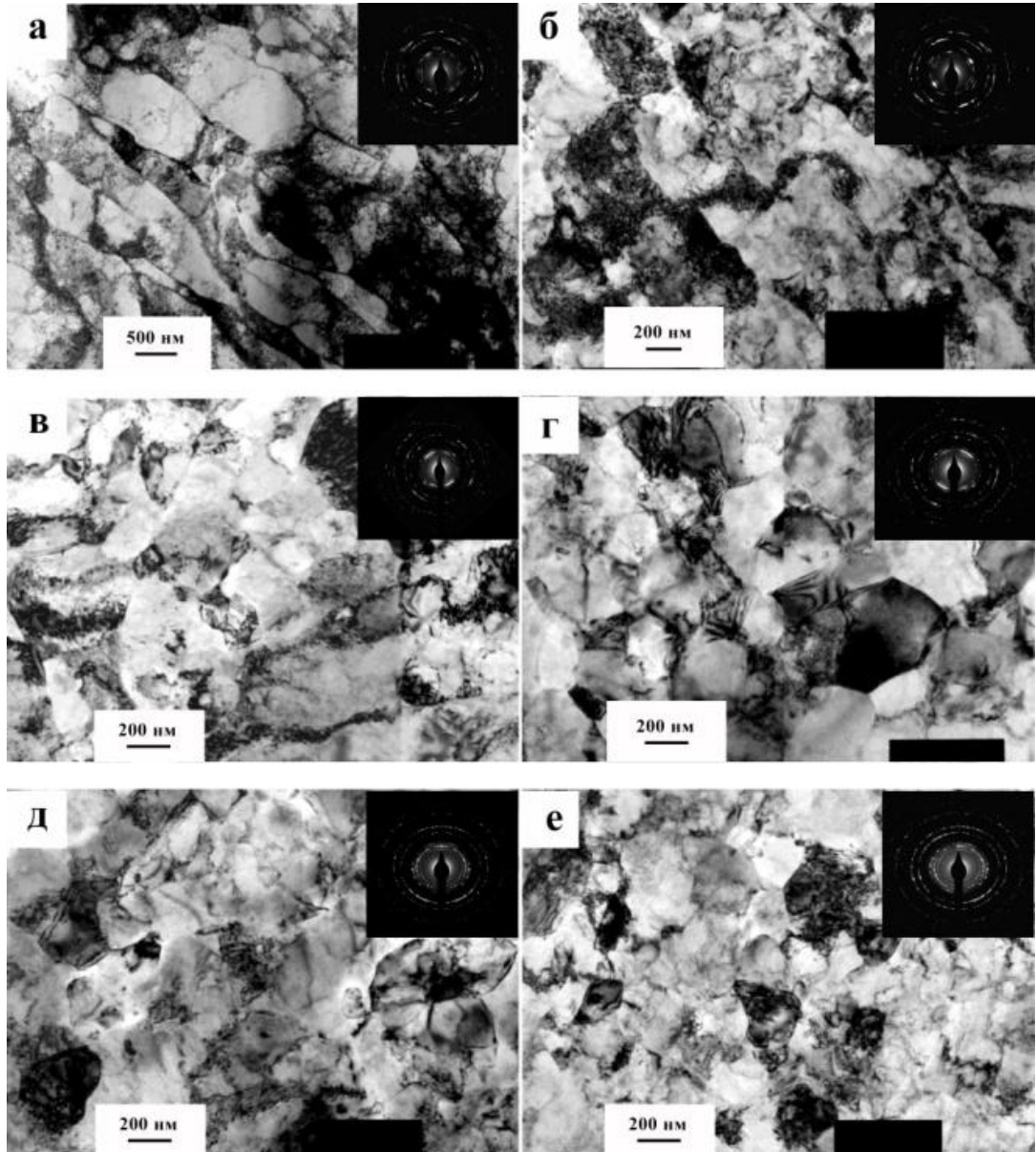


Рисунок 26 - Структура сплава Cu-0,18%Zr после КВД под давлением 2 ГПа (а,в,д) и 4 ГПа (б,г,е) со степенями деформации $N=3$ (а, б), $N=5$ (в, г) и $N=15$ (д, е) оборотов.

При $P = 2$ ГПа и увеличении степени деформации до $N = 5$ структура становится более равноосной, более мелкой, и появляются зерна с большеугловыми границами (Рисунок 26 в). При повышении давления зерен с большеугловыми границами становится заметно больше, и плотность свободных дислокаций уменьшается (Рисунок 26 г).

Увеличение степени деформации до $N = 15$ при обоих давлениях приводит к формированию подобной преимущественно субмикроструктурной структуры, о чем свидетельствуют электронограммы (Рисунок 26 д,е).

Количественная оценка размеров структурных элементов показала, что они сильно различаются на этапе формирования субзеренной структуры при $N = 3$: 560 нм при $P = 2$ ГПа и 340 нм при $P = 4$ ГПа (Рисунок 26 а,б, Рисунок 27).

В интервале степеней деформации от $N = 5$ до $N = 15$ оборотов размер преимущественно субмикроструктурных зерен практически не зависит от давления и уменьшается от 220 – 250 нм до 200 – 215 нм при увеличении степени деформации (Рисунок 26 в-е, Рисунок 27). По – видимому, небольшое понижение размеров структурных элементов при увеличении N с 5 до 15 может давать вклад в повышение твердости, но не является определяющим.

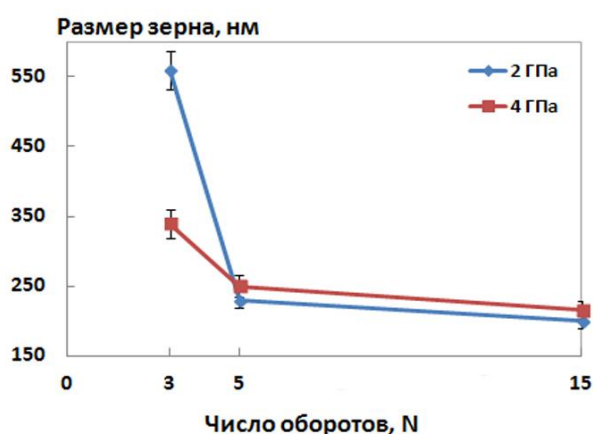


Рисунок 27 - Зависимость размера зерна от степени деформации.

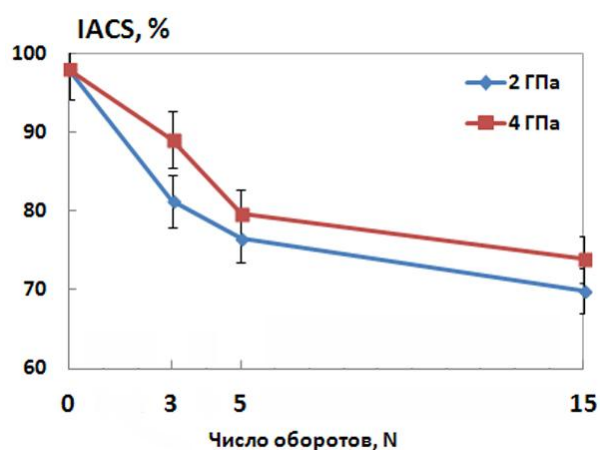


Рисунок 28 - Зависимость электропроводности от степени деформации.

Рассматривая вклад в упрочнение растворения или выделения частиц следует отметить, что растворение должно привести к понижению электропроводности, а распад твердого раствора – к ее увеличению.

Электропроводность в нашем случае уменьшается с повышением степени деформации, что, по-видимому, связано с частичным растворением фазы Cu_5Zr и дополнительным пересыщением твердого раствора (Рисунок 28). Выделение частиц Cu_5Zr маловероятно, так как деформацию проводили на образцах с исходно горячепрессованным, а не закаленным состоянием. То есть, пересыщенный твердый раствор образуется за счет растворения первичных частиц Cu_5Zr в ходе КВД.

Пересыщенный твердый раствор Zr в Cu должен распадаться при нагреве с выделением дисперсных частиц Cu_5Zr , дополнительно упрочняющих субмикроструктурный медный сплав и повышающих его термическую стабильность.

На Рисунке 29 показана зависимость электропроводности сплава Cu-Zr после тепловой экструзии и КВД при давлениях 2 и 4 ГПа от температуры нагрева. После интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением 2 и 4 ГПа электропроводность уменьшается по сравнению с недеформированным состоянием, причем тем больше, чем выше степень деформации. Это может быть связано с уменьшением размера структурных элементов, увеличением плотности дислокаций и пересыщением твердого раствора на основе меди цирконием за счет растворения первичных частиц Cu_5Zr в ходе КВД.

При нагреве значения электропроводности мало изменяются до температуры 250-300°C, а затем начинают повышаться, что по-видимому связано со старением и началом рекристаллизации. При температуре нагрева 500°C значения электропроводности для всех исследуемых степеней деформации ($N = 3, 5$ и 15 оборотов) становятся близкими или выше значений для недеформированного состояния.

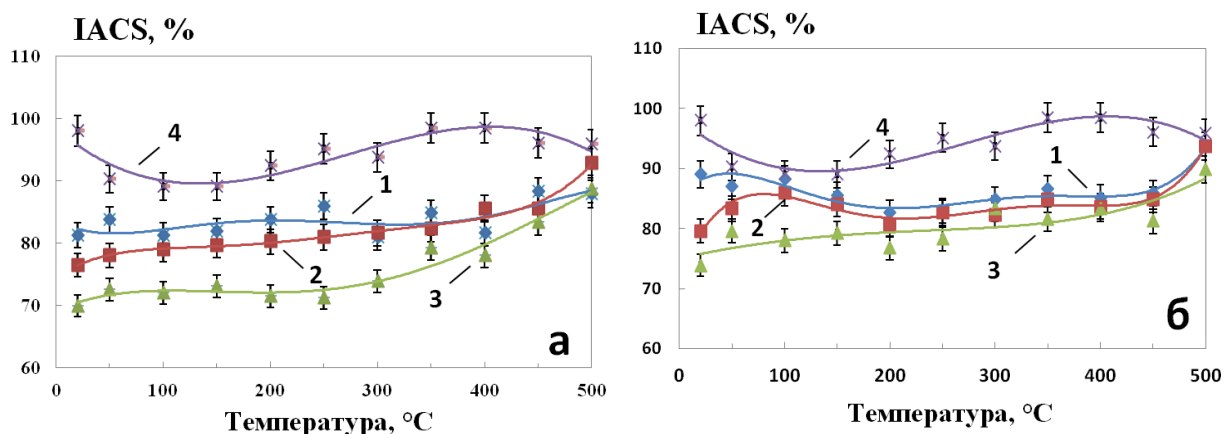


Рисунок 29 - Зависимость электропроводности сплава Cu-0,18%Zr после КВД под давлениями 2 ГПа (а) и 4 ГПа (б) от температуры нагрева для различных степеней деформации. Обозначение обработок: 1 - N=3 оборота, 2 - N=5 оборотов, 3 - N=15 оборотов и 4 – исходное состояние (теплая экструзия).

Повышение электропроводности при нагреве выше температур 250-300°C сопровождается либо сохранением значений микротвердости после КВД вплоть до температуры 400°C, либо некоторым повышением микротвердости, как в случае КВД с 4 ГПа и N=15 (Рисунок 30). При температурах 200-300°C в УМЗ меди и медных сплавах часто идет рост зерна. Следовательно, упрочнение за счет выделения дисперсных частиц Cu_5Zr при старении тормозит рост зерен при нагреве и компенсирует разупрочнение за счет некоторого подрастания зерен.

Различие в значениях микротвердости сплава Cu-Zr, продеформированного с разными степенями деформации и в исходном недеформированном состоянии, сохраняются при температуре нагрева до 400 °C. При нагреве на температуру 500 °C эти значения становятся близкими.

Таким образом, показана возможность старения в исходно горячекатаном Cu-Zr сплаве после КВД при последующем нагреве за счет образования частично пересыщенного твердого раствора при растворении первичных частиц Cu_5Zr в ходе КВД.

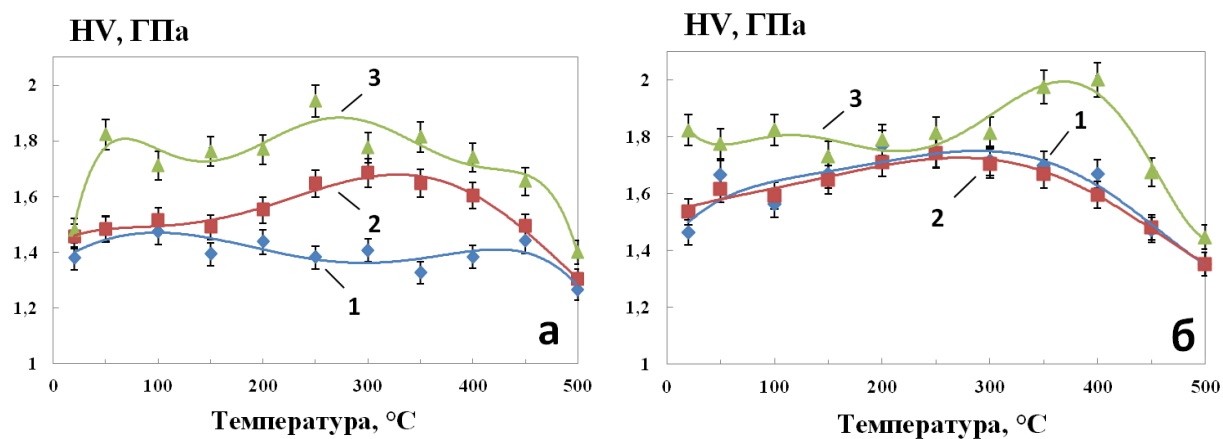


Рисунок 30- Зависимость микротвердости сплава Cu-0,18%Zr после КВД под давлениями 2 ГПа (а) и 4 ГПа (б) от температуры нагрева для различных степеней деформации. Обозначение обработок: 1 - N=3 оборота, 2 - N=5 оборотов, 3 - N=15 оборотов.

Проведено исследование влияние режима предварительной термической обработки (закалка, отжиг и горячее прессование) на поведение сплава Cu-0,18%Zr при нагреве (Рисунок 31). В исходном состоянии до КВД микротвердость сплава после закалки и отжига практически одинакова (0,6 ГПа) и значительно ниже, чем в состоянии после горячего прессования (1,2 ГПа). Последующий нагрев вплоть до температуры 500 °C не приводит к изменению уровня микротвердости, в то время, как в образце после закалки при нагреве выше температуры 350 °C электропроводность значительно повышается, что свидетельствует о распаде пересыщенного твердого раствора. Отсутствие упрочнения при старении в сплаве после закалки может быть объяснено достаточно большим размером и пластинчатой формой выделяющихся частиц Cu_5Zr , что было показано в работе [6].

КВД приводит к значительному упрочнению сплава. После закалки и отжига микротвердость в процессе деформации увеличивается практически в 3 раза (до 1,7 МПа). В процессе последующего нагрева микротвердость увеличивается ввиду процессов старения с выделением частиц Cu_5Zr , что также подтверждается увеличением электропроводности. В сплаве после отжига +

КВД и горячего прессования + КВД наблюдается небольшое увеличение микротвердости до 1,8 ГПа (при 400 °С), что также подтверждает частичное растворение частиц циркония в ходе деформации, как было показано ранее.

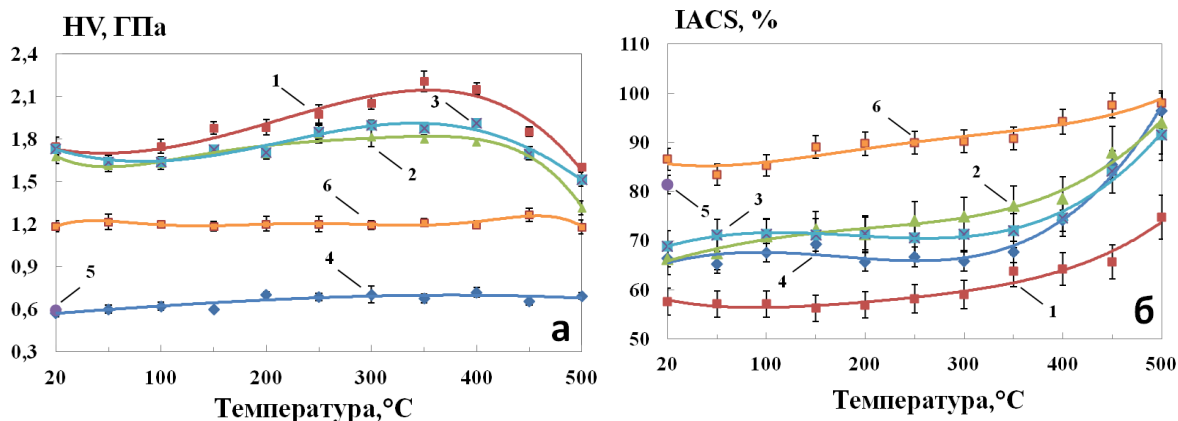
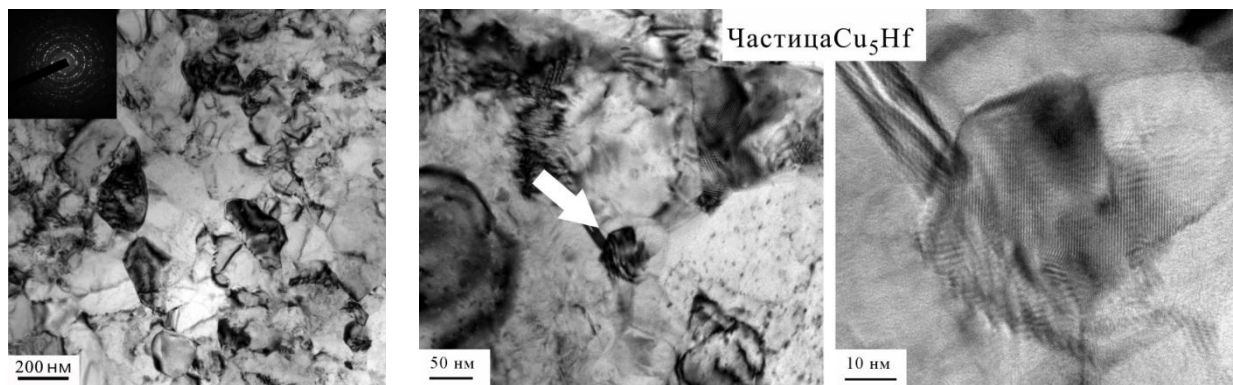


Рисунок 31 – Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,18% Zr. Обозначение обработок: 1 – закалка+КВД, 2 – отжиг + КВД, 3 – теплое прессование + КВД, 4 – закалка, 5 – отжиг, 6 – теплое прессование.

Эффект упрочнения от старения более сильно проявляется в сплаве после закалки + КВД. При температуре 400 °С микротвердость достигает значения 2,2 ГПа. Следует отметить, что термическая стабильность упрочнения одинакова для всех исследуемых режимов предварительной термической обработки.

3.2.3. Сплав Cu - 0,9% Hf

Микротвердость сплава Cu-0,9% Hf после закалки и КВД на 0,2-0,3 ГПа выше, чем в сплавах Cu-0,7% Cr и Cu-0,18% Zr преимущественно за счет формирования ультрамелкозернистой структуры с меньшим размером зерна (155 нм) (Рисунок 32 а). Режим предварительной термической обработки не оказывает влияния на термическую стабильность упрочнения после КВД, однако значительно влияет на прочность как после КВД, так и после дополнительного старения (Рисунок 33).



а

б

Рисунок 32 - Структура сплава Cu-0,9%Nb после закалки с 900 °С + КВД (а), а также закалки с 900 °С + КВД + старения при 450 °С (1 ч).

Микротвердость образца после закалки и КВД на 0,3 ГПа выше, чем после отжига и КВД и эта разница увеличивается до 0,6 ГПа при нагреве до 450 °С за счет старения с выделением частиц Cu_5Nb со средним размером ~ 20 нм наблюдаемого в сплаве после закалки и КВД (Рисунок 32 б).

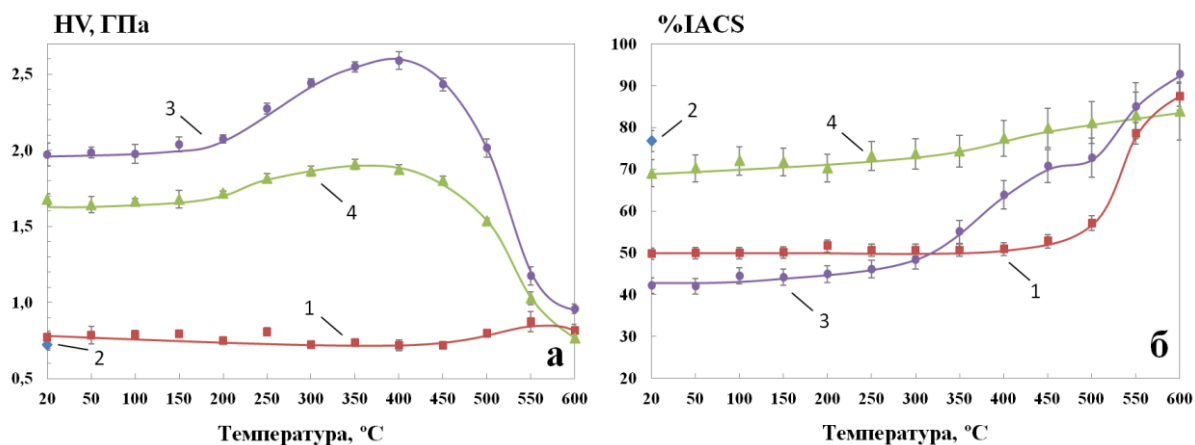


Рисунок 33 – Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,9%Nb после закалки в воду с 900 °С (1), отжига при температуре 900 °С (2), закалки в воду с 900 °С + КВД (3) и отжига при температуре 900 °С + КВД (4).

Наличие распада пересыщенного твердого раствора подтверждается значительным увеличением электропроводности при нагреве в диапазоне температур 350-500 °С. Таким образом, частицы интерметаллида Cu_5Hf более эффективно сдерживают рекристаллизационные процессы и приводят к дополнительному упрочнению, по сравнению с частицами Cr в двойной хромовой бронзе. Влияние частиц Cu_5Hf подобно частицам Cu_5Zr в двойной циркониевой бронзе, однако степень упрочнения при старении и термическая стабильность в первом случае выше.

После старения в течение одного часа при температуре 450 °С в сплаве Cu-0,9%Hf после закалки и КВД ультрамелкозернистая структура сохраняется (189 нм), что позволяет получить одновременно высокую прочность (2,4 ГПа) и электропроводность (71 %IACS).

3.2.4. Сплавы системы Cu - Cr - Zr

Проведено исследование влияния режима предварительной термической обработки (закалка и отжиг) на структуру, микротвердость и электропроводность сплава Cu-0,5%Cr-0,08%Zr после КВД. Микротвердость сплава после закалки и КВД на 0,22 ГПа выше, чем после отжига и КВД за счет уменьшения среднего размера зерна со 186 до 141 нм (Рисунок 34).

Это можно объяснить тем фактом, что атомы циркония, находящиеся в твердом растворе после закалки, имеют высокую энергию связи со всеми типами дефектов, таких как вакансии, дислокации, дефектами упаковки и границами зерен ввиду значительной разницы атомных радиусов Zr и Cu ($\approx 25\%$) (основной вклад в энергию связи дает упругая составляющая, которая пропорциональна разнице атомных радиусов растворителя и легирующего элемента) [5].

Таким образом, атомы циркония создают скопления на дислокациях, затрудняя их движение, что в свою очередь приводит к уменьшению размера ячеек на ранних стадиях формирования УМЗ структуры. Ранее эффект

формирования зернограничных сегрегаций был показан для различных материалов в работах [127, 128]. Кроме того, исследования показали, что в процессе деформации в сплаве после закалки протекает деформационно-индуцированный распад пересыщенного твердого раствора. Об этом свидетельствует наличие частиц с контрастом кофейного зерна и черных точек (Рисунок 34 б).

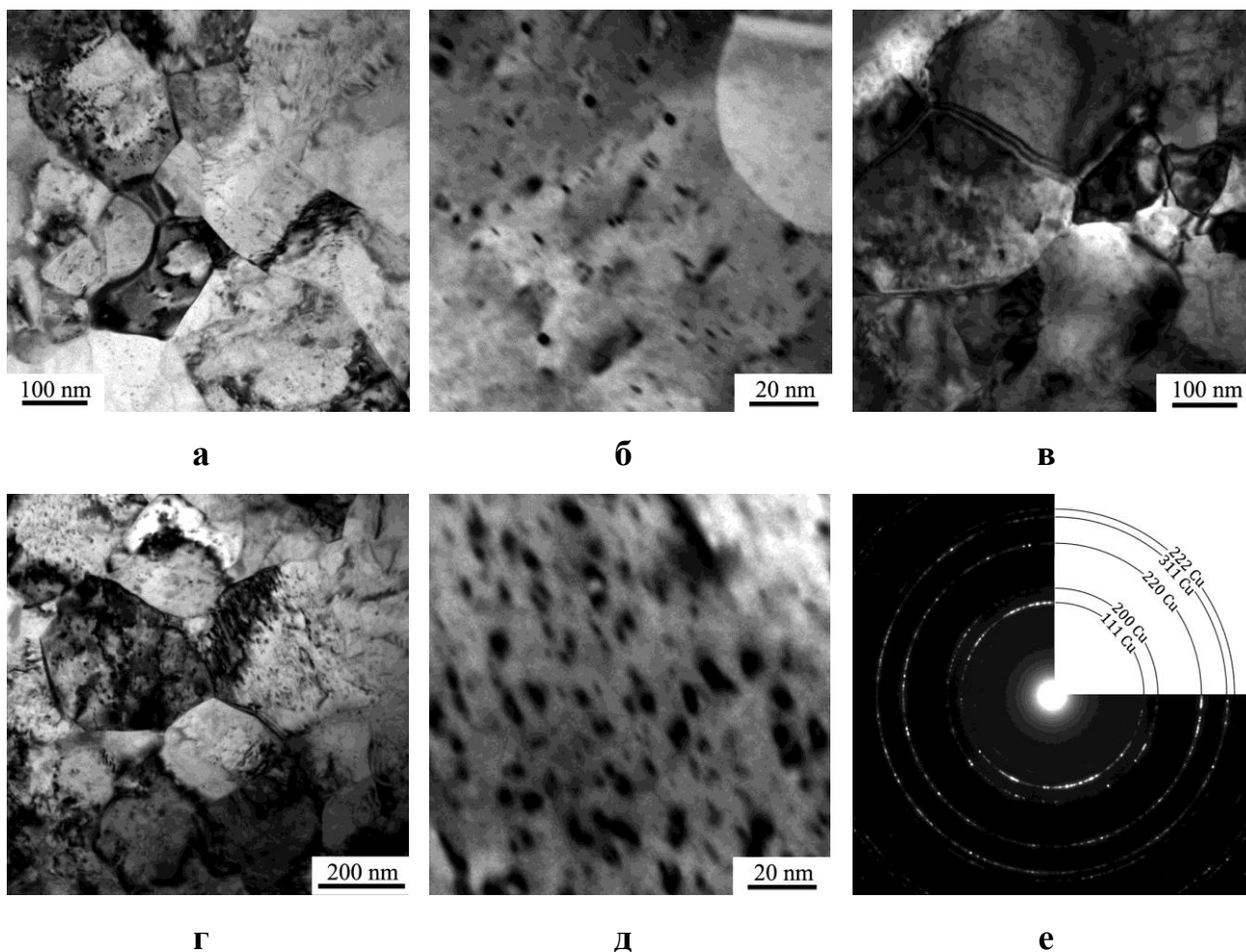


Рисунок 34 - Структура сплава Cu-0,5%Cr-0,08%Zr после закалки с 1000 °C + КВД (а, б), отжига при температуре 1000 °C + КВД (в), а также закалки с 1000 °C + КВД + старения при 450 °C (г, д, е).

Частицы с подобным контрастом были идентифицированы как частицы Cr в работах [129-131] для сплавов системы Cu-Cr-Zr в крупнокристаллическом состоянии.

Дополнительное легирование цирконием позволяет повысить термическую стабильность по сравнению с двойной хромовой бронзой с 250 до 400 °С в случае обработки по режиму отжиг + КВД, и с 300 °С до 450 °С в случае закалки + КВД (Рисунок 35). Электронномикроскопический анализ показал, что после старения при 450 °С в течение 1 часа в сплаве после закалки и КВД сохраняется УМЗ структура (средний размер зерна 188 нм).

В диапазоне температур 300 – 450 °С в сплаве Cu-0,5%Cr-0,08%Zr протекает процесс старения с выделением частиц Cr и Cu₅Zr. В сплаве после закалки и КВД старение сопровождается увеличением микротвердости. Как было указано ранее, скопление атомов циркония на дислокациях приводит к замедлению их движения и формированию более дисперсной структуры. В процессе последующего нагрева эти скопления трансформируются в частицы Cu₅Zr [132].

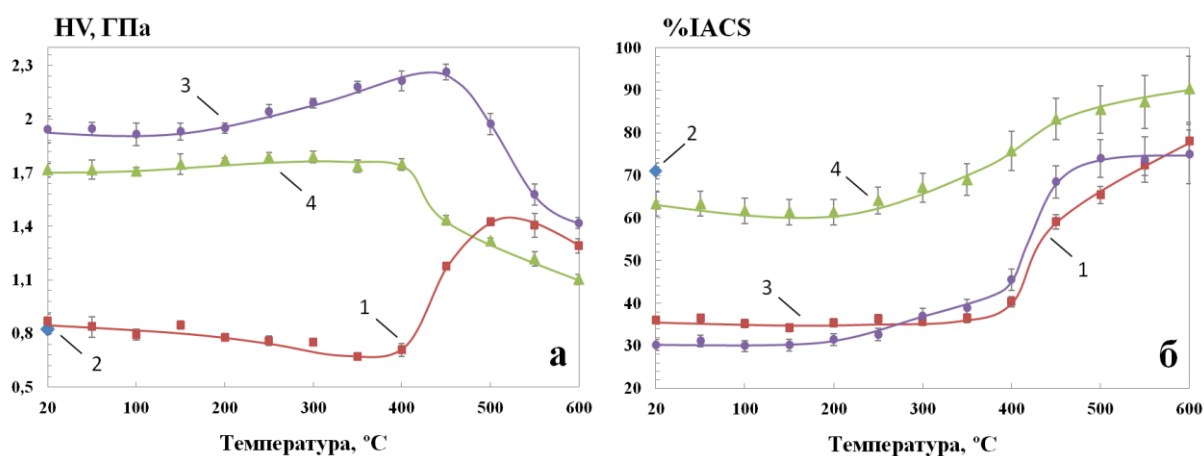


Рисунок 35– Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,5%Cr-0,08%Zr после закалки в воду с 1000 °С (1), отжига при температуре 1000 °С (2), закалки в воду с 1000 °С + КВД (3) и отжига при температуре 1000 °С + КВД (4).

Старение приводит к увеличению доли частиц и их среднего размера с 2,7 до 5,5 нм (Рисунок 34). Дополнительных рефлексов на электронограмме обнаружено не было, что можно объяснить рядом факторов: высокая

дисперсность частиц, соответственно, недостаточная интенсивность рефлексов, наложение рефлексов от различных фаз (особенно для Cu и Cr).

После закалки, КВД и старения при температуре 450 °С в сплаве Cu-0,5%Cr-0,08%Zr микротвердость и электропроводность составили 2,26 ГПа и 69% IACS, соответственно.

Для исследования влияния содержания легирующих элементов (Cr и Zr) на структуру и свойства сплавов системы Cu-Cr-Zr после закалки и КВД были выбраны сплавы следующих составов: Cu-0,1%Cr-0,06%Zr, Cu-0,5%Cr-0,08%Zr, Cu-1%Cr-0,1%Zr и Cu-0,3%Cr-0,5%Zr.

В процессе нагрева после закалки во всех сплавах протекает старение при температурах 450-500 °С, причем в сплаве Cu-0,1%Cr-0,06%Zr увеличение микротвердости минимально, в то время как в остальных сплавах максимальное значение микротвердости одинаково, несмотря на существенное отличие в легировании. Пик распада пересыщенного твердого раствора приходится на температуру 500 °С (Рисунок 36).

КВД приводит к существенному упрочнению исследуемых сплавов в среднем в 2,4 раза по сравнению с исходным состоянием. В диапазоне температур 350-450 °С в сплавах протекают процессы старения с выделением частиц Cr и Cu₅Zr, что сопровождается увеличением микротвердости и электропроводности. Таким образом КВД приводит к смещению распада пересыщенного твердого раствора в область более низких температур.

Прочность сплава Cu-0,1%Cr-0,06%Zr после КВД минимальна и составляет 1,7 ГПа, при этом уровень электропроводности в данном сплаве значительно выше, чем в остальных сплавах, что говорит о меньшей доли легирующих элементов в твердом растворе, чем обусловлен минимальный эффект от старения, наблюдаемый в данном сплаве.

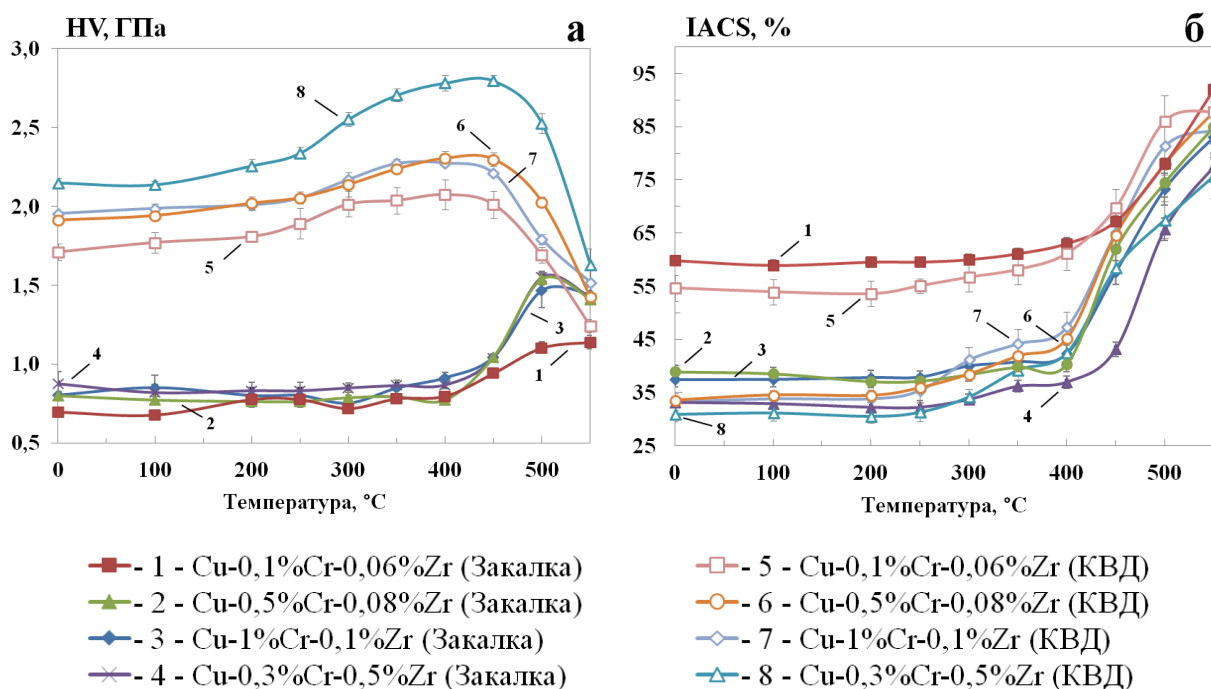


Рисунок 36 - Температурная зависимость микротвёрдости (а) и электропроводности (б) сплавов системы Cu-Cr-Zr в исходном состоянии и после КВД.

Максимальная микротвёрдость (2,1 ГПа) получена в сплаве содержащем 0,5 %Zr. В то время, как прочность сплавов Cu-0,5%Cr-0,08%Zr и Cu-1%Cr-0,1%Zr практически одинакова (1,96 ГПа). Следует отметить, что уровень электропроводности этих трех сплавов близок. Так, поведение сплавов содержащих 0,5 и 1 %Cr при нагреве практически одинаково, также, как и эффект от старения. Отсюда можно заключить, что легирование Cr в концентрациях, превышающих предельную растворимость не приводит к изменению свойств сплава после КВД.

Поведение сплава Cu-0,3%Cr-0,5%Zr при нагреве существенно отличается от остальных. Упрочнение в процессе старения в данном случае максимально среди всех рассмотренных случаев. Можно заключить, что легирование Zr выше предельной растворимости эффективно для формирования высокой прочности в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr.

По полученным зависимостям была выбрана температура 450 °С, соответствующая пику старения в исследуемых сплавах после КВД, для проведения изотермических нагревов и определения оптимальных режимов старения бронз после КВД с целью достижения наилучшей комбинации прочности и электропроводности. Поскольку свойства сплавов Cu-0,5%Cr-0,08%Zr и Cu-1%Cr-0,1%Zr после КВД близки, для исследования был выбран более экономнолегированный сплав Cu-0,5%Cr-0,08%Zr. Также построены зависимости для сплавов Cu-0,1%Cr-0,06%Zr и Cu-0,3%Cr-0,5%Zr. Результаты приведены на рисунке 37 и в таблице 6.

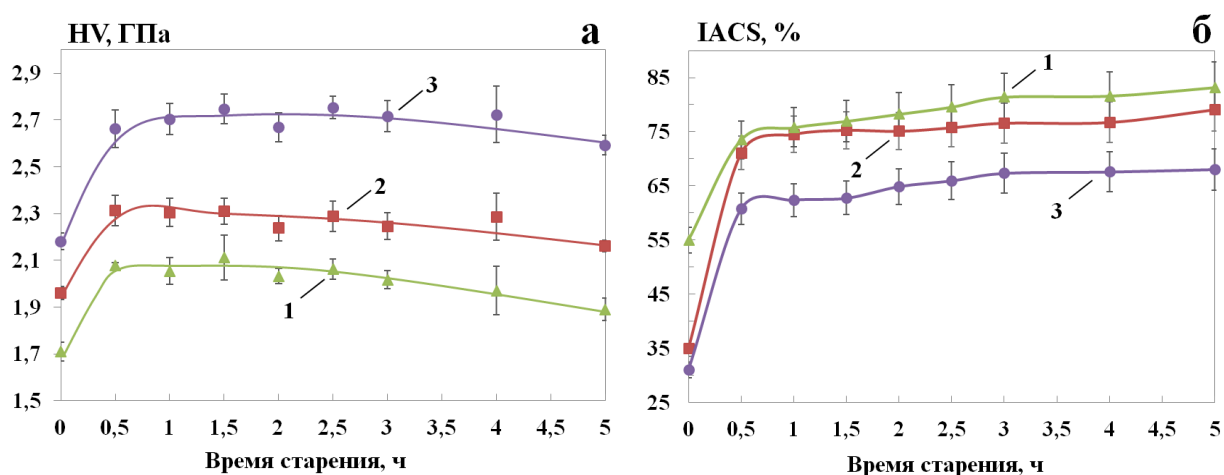


Рисунок 37 – Зависимости микротвердости (а) и электропроводности (б) сплавов Cu-0,1%Cr-0,06%Zr (1), Cu-0,5%Cr-0,08%Zr (2) и Cu-0,3%Cr-0,5%Zr (3) после КВД от времени старения при температуре 450 °С.

Во всех исследуемых сплавах наибольшая интенсивность распада пересыщенного твердого раствора наблюдается в первые 30 минут старения, что приводит к резкому повышению значений микротвердости и электропроводности. При дальнейшем увеличении выдержки до 4 часов микротвердость не изменяется в пределах погрешности измерения, а электропроводность немного увеличивается в пределах 2-5% IACS. После 5

часов старения во всех сплавах микротвердость незначительно снижается на 0,10-0,17 МПа.

Следует отметить, что изотерические кривые электропроводности сплавов Cu-0,1%Cr-0,06%Zr и Cu-0,5%Cr-0,08%Zr близки, несмотря на существенное отличие в легировании. При этом сплав Cu-0,5%Cr-0,08%Zr обладает большей микротвердостью.

Применение кручения под высоким давлением и последующей термической обработки позволяет получать хорошее сочетание свойств в низколегированных бронзах, деформация приводит к увеличению микротвердости, а последующее старение приводит к распаду твердого раствора, и, повышению электрической проводимости, а также позволяет дополнительно повысить прочность за счет выделения дисперсных частиц.

Наилучшие свойства были получены в сплавах Cu-0,3%Cr-0,5%Zr и Cu-0,5%Cr-0,08%Zr, обработанных по режиму закалка + КВД + старение при температуре 450 °С в течение 1 часа (HV = 2,7 ГПа, 63%IACS и HV = 2,31 ГПа, 74%IACS, соответственно).

Таблица 6 – Микротвёрдость и электропроводность для сплавов системы Cu-Cr-Zr в исходном состоянии, после КВД и последующего старения.

Сплав	До КВД		КВД		КВД + старение при T=450 °C (1 час)	
	HV, ГПа	%IACS	HV, ГПа	%IACS	HV, ГПа	%IACS
Cu-0,1%Cr-0,06%Zr	0,70 ± 0,02	59,8 ± 2	1,71 ± 0,05	55 ± 3	2,06 ± 0,06	76 ± 4
Cu-0,5%Cr-0,08%Zr	0,80 ± 0,02	39 ± 1	1,91 ± 0,03	35 ± 2	2,31 ± 0,06	74 ± 3
Cu-0,3%Cr-0,5%Zr	0,88 ± 0,07	33 ± 1	2,10 ± 0,03	31 ± 1	2,70 ± 0,07	63 ± 3

Было проведено исследование тонкой структуры указанных сплавов после КВД, а также после КВД и старения при температуре 450 °С в течение 1 часа. В сплаве Cu-0,1%Cr-0,06%Zr в ходе КВД формируется УМЗ структура со средним размером зерен/субзерен 208 нм (Рисунок 38 а). Старение приводит к аномальному росту зерен: в структуре наблюдаются крупные зерна размером 0,5 – 5 мкм, которые занимают примерно 20% объема и ультрамелкие зерна со средним размером 290 нм (Рисунок 38 б).

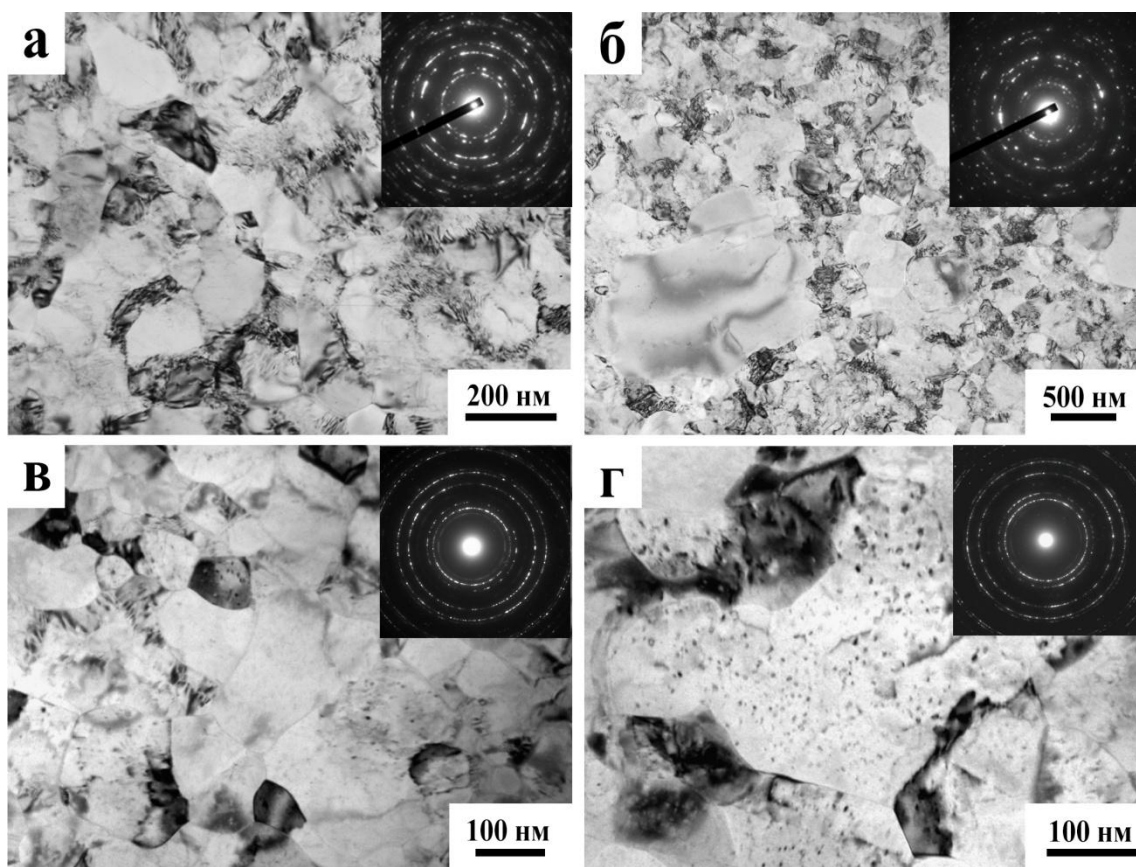


Рисунок 38 - Структура сплавов Cu-0,1%Cr-0,06%Zr (а,б) и Cu-0,3%Cr-0,5%Zr (в,г) после КВД (а,в) и последующего старения при 450 °С (б,г).

При увеличении содержания Zr в сплаве до 0,5% средний размер зерна после КВД уменьшается до 113 нм. Причем стабильность структуры при нагреве выше, чем в предыдущем сплаве: после старения при температуре 450 °С средний размер зерна изменяется в гораздо меньшей степени (до 131 нм).

3.2.5. Сплав Cu - 0,7% Cr - 0,9% Hf

Микротвердость сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после КВД максимальна среди всех рассмотренных низколегированных сплавов на основе меди (Рисунок 39), что обусловлено формированием структуры с наименьшим размером зерна (108 нм, Рисунок 40). В процессе последующего старения происходит дополнительное упрочнение при одновременном увеличении электропроводности за счет выделения частиц Cr и Cu₅Hf. Частица Cr с размером 10 – 15 нм показана на рисунке 40.

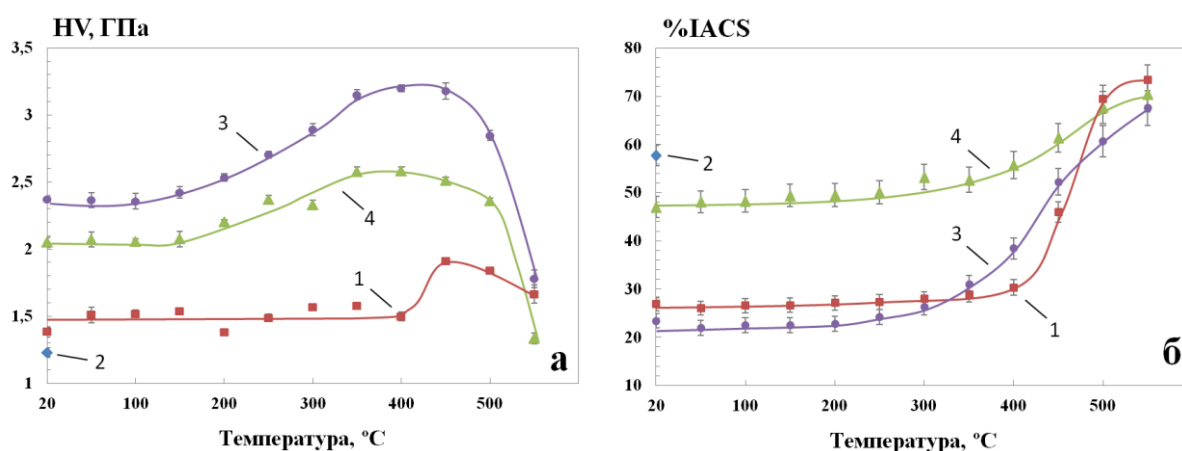


Рисунок 39 – Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки в воду с 900 °С (1), отжига при температуре 900 °С (2), закалки в воду с 900 °С + КВД (3) и отжига при температуре 900 °С + КВД (4).

Влияние режима предварительной термической обработки на микротвердость и термическую стабильность хром-гафниевого бронзы после КВД аналогично сплаву Cu-0,9%Hf, однако отличие в уровнях твердости в первом случае больше.

Совместное легирование Cr и Hf повышает микротвердость сплава после закалки и КВД до 2,4 ГПа, однако в данном случае электропроводность составляет лишь 23% IACS. Последующее старение приводит к дальнейшему увеличению микротвердости вплоть до 3,2 ГПа. Однако наилучшее сочетание

микротвердости (2,8 ГПа) и электропроводности (61% IACS) было достигнуто после старения при температуре 500 °С.

Термическая стабильность упрочнения сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf максимальна среди всех рассмотренных случаев: микротвердость сплава начинает снижаться при нагреве выше температуры 500 °С. После 1 часовой выдержке при данной температуре средний размер зерна сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки и КВД увеличивается до 131 нм (Рисунок 40 б).

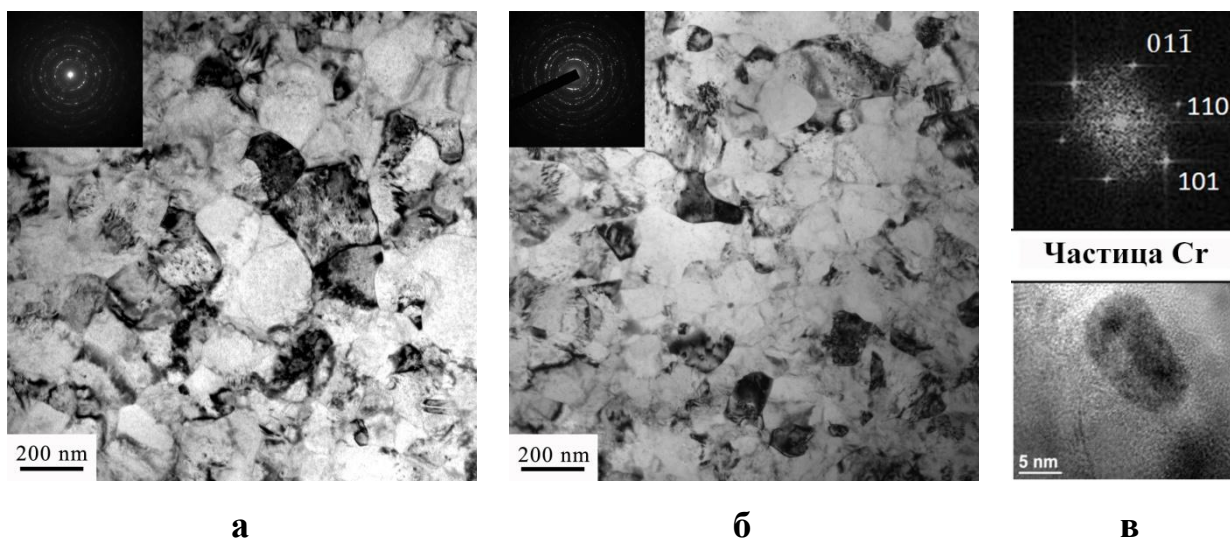


Рисунок 40 - Структура сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки с 900 °С + КВД (а) и закалки с 900 °С + КВД + старения при 500 °С (б,в).

Можно отметить, что КВД приводит к ускорению распада пересыщенного твердого раствора, т.к. электропроводность начинает возрастать при более низких температурах в сплаве после закалки и КВД, по сравнению со сплавом без деформации.

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 41). Уровень микротвердости возрастает в ряду сплавов $\text{Cu-0,7\%Cr} \rightarrow \text{Cu-0,18\%Zr} \rightarrow \text{Cu-0,9\%Hf} \rightarrow \text{Cu-0,8\%Cr-0,19\%Zr} \rightarrow \text{Cu-0,7\%Cr-0,9\%Hf}$ 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.

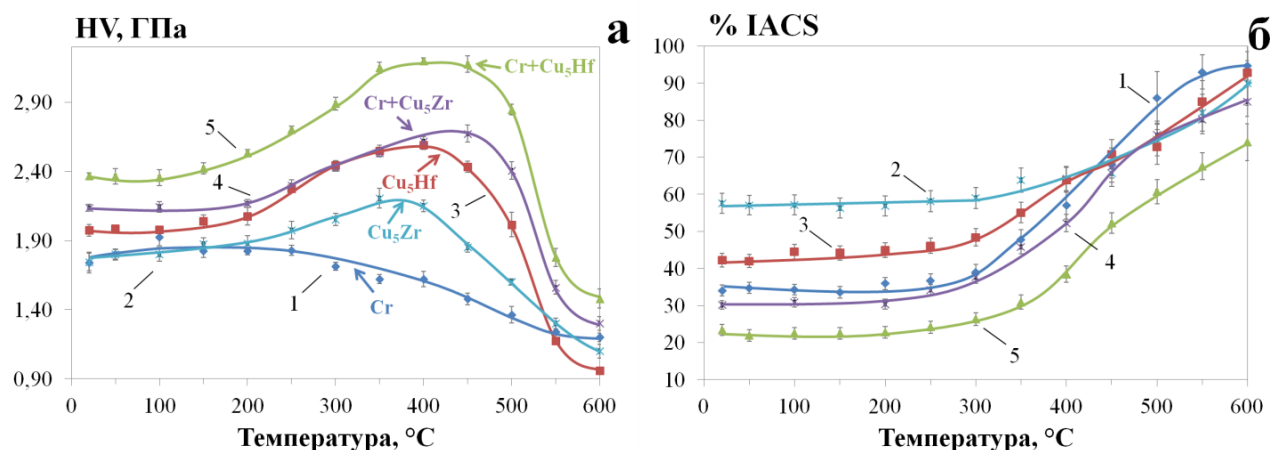


Рисунок 41 – Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры старения (в течение 1 часа) сплавов Cu-0,7\%Cr (1), Cu-0,18\%Zr (2), Cu-0,9\%Hf (3), $\text{Cu-0,8\%Cr-0,19\%Zr}$ (4) и $\text{Cu-0,7\%Cr-0,9\%Hf}$ (5) после закалки и КВД

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

3.3. Рентгеноструктурный анализ сплавов на основе меди после кручения под высоким давлением и последующего нагрева

Рентгеноструктурный анализ был проведен для низколегированных сплавов Cu-0,7\%Cr , Cu-0,9\%Hf и $\text{Cu-0,7\%Cr-0,9\%Hf}$ после закалки и КВД,

отжига и КВД, а также последующего нагрева до температур 250, 450 и 500 °С, соответственно. Параметры микроструктуры для исследуемых образцов приведены в таблице 7.

Таблица 7– Результаты рентгеноструктурного анализа сплавов на основе меди.

Сплав	Обработка	ОКР, нм	Плотность дислокаций, ρ , 10^{14} м^{-2}	Плотность двойников, %
Cu-0,7%Cr	Закалка+КВД	61±6	41±4	0±0,1
	Отжиг+КВД	64±6	35±4	0±0,1
	Закалка+КВД+старение при 250 °С	69±7	42±4	0,1±0,1
	Отжиг+КВД+старение при 250 °С	119±13	20±3	0,3±0,1
Cu-0,9%Hf	Закалка+КВД	50±5	64±7	0±0,1
	Отжиг+КВД	61±5	41±4	0±0,1
	Закалка+КВД+старение при 450 °С	68±6	39±4	0±0,1
	Отжиг+КВД+старение при 450 °С	110±10	26±3	0,2±0,1
Cu-0,7%Cr-0,9%Hf	Закалка+КВД	47±5	68±7	0±0,1
	Отжиг+КВД	60±6	43±4	0,1±0,1
	Закалка+КВД+старение при 500 °С	90±8	30±3	0,3±0,1
	Отжиг+КВД+старение при 500 °С	110±12	19±2	0,2±0,1

В сплавах, содержащих Hf плотность дислокации после закалки и КВД примерно на 50% выше, чем после отжига и КВД. Размер областей

когерентного рассеяния (ОКР) в первом случае меньше, что обуславливает более высокие значения микротвердости данных сплавов после закалки и КВД. Следует отметить, что размеры ОКР, определенные методом рентгеноструктурного анализа, меньше, чем размеры зерен, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, для всех исследованных образцов в 2-4 раза. Это наблюдение можно объяснить тем фактом, что размер ОКР обычно соответствует размеру субзерен в интенсивно деформированных материалах [133].

В сплаве, содержащем только Cu и Cr, режим предварительной термической обработки практически не влияет на структуру материала после КВД. Следует отметить, что полученные в данном случае плотности дислокаций очень близки к значению, которое достигается в чистой меди после КВД ($\sim 40 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) [134].

Плотность двойников для всех образцов ниже предела чувствительности, который составляет 0,1%, соответствующий расстоянию между границами двойников порядка 200 нм. После дополнительного старения плотность двойников несколько возрастает, что может свидетельствовать о формировании двойников отжига. При этом плотность дислокаций уменьшается на 40 – 50%, а размер ОКР возрастает на 40 – 90%. Такие изменения в структуре материала свидетельствуют о процессах возврата в материалах в процессе старения.

3.4. Эволюция фазового состава, структуры и текстуры в сплаве Cu - 0,9% Hf в процессе кручения под высоким давлением

Деформация кручением под высоким давлением может приводить к фазовым превращениям в сплавах на основе меди. Так, уже в ходе деформации может протекать как растворение, так и выделение частиц, что было ранее показано в сплавах Cu-0,86at%, Cu- 4,9%Co и Cu-8% Ag [56-58].

В настоящей работе было проведено исследование изменения фазового состава в сплаве Cu-0,9%Hf в ходе КВД. Для этого образцы сплава перед

деформацией были подвергнуты отжигу при температуре 500 °С и закалке с температуры 900 °С, которые позволили получить различное фазовое состояние в сплаве. Отжиг при температуре 500 °С проводили с целью обеспечения распада пересыщенного твердого раствора и получения двухфазного состояния (частицы Cu_5Hf , распределенные в практически чистой медной матрице), а при 900°С - для формирования пересыщенного твердого раствора на основе меди. Время выдержки при указанных температурах составляло более 1000 часов, что обеспечивало формирование состояний близких к равновесным.

На рисунке 42 представлена микроструктура сплава в исходном состоянии. Отжиг при температуре 500 °С привел к получению двухфазного состояния (частицы Cu_5Hf , распределенные в практически чистой медной матрице), а закалка с 900°С – к формированию пересыщенного твердого раствора на основе меди с минимальным количеством частиц Cu_5Hf . Ориентационные карты, полученные дифракцией обратно рассеянных электронов (методом EBSD), в сплаве после 0,5 и 5 оборотов КВД, представлены на рисунке 43.

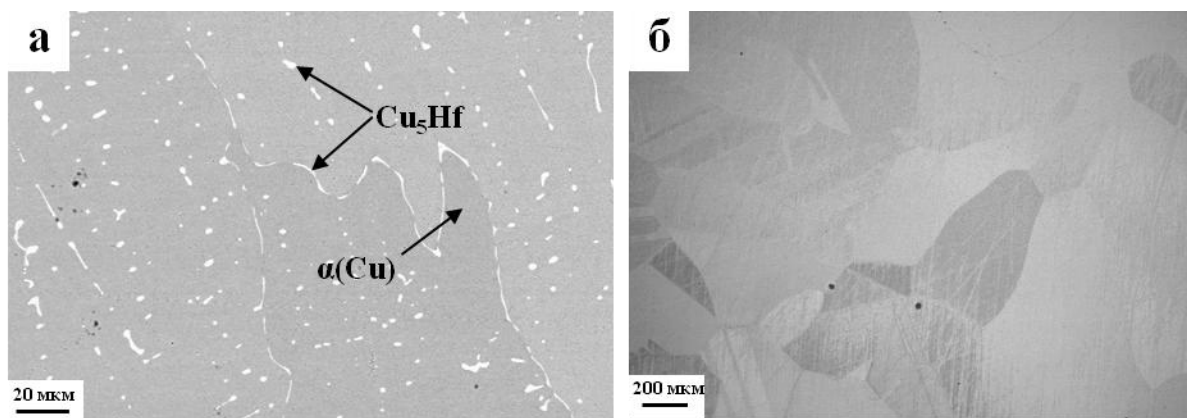


Рисунок 42 – Микроструктура сплава Cu-0,9% Hf в исходном состоянии после отжига при температуре 500 °С и закалки с температуры 900 °С.

Исследования проводились на середине радиуса каждого диска. После 0,5 оборотов КВД структура подобна для обоих режимов предварительной обработки. Средний размер зерен/субзерен составлял 140-146 нм (Таблица 8).

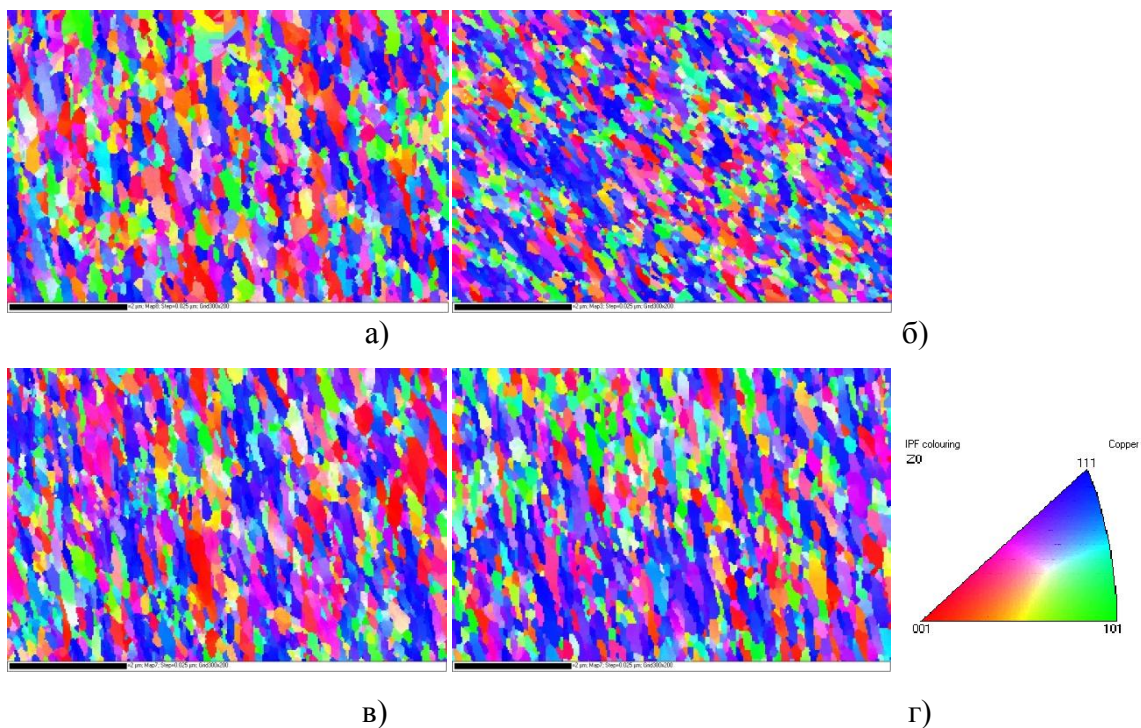


Рисунок 43 – EBSD карты сплава Cu-0,9%Ni после отжига + КВД (а,б) и закалки + КВД (в,г) при N=0,5 оборотах (а,в) и N=5 оборотах (б, г).

Зерна разделены преимущественно большеугловыми границами (Рисунок 44). Доли БУГ для обоих режимов предварительной обработки близки (78-80%). При увеличении количества оборотов КВД от 0,5 до 5 в сплаве после закалки средний размер зерен/субзерен возрастает .

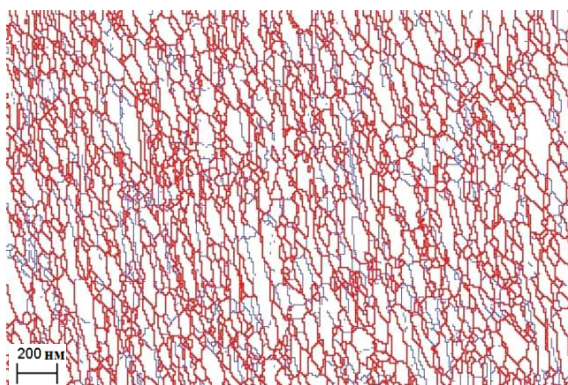


Рисунок 44 - – Карта границ зерен для образца после закалки и КВД с N = 0,5. Красными линиями обозначены большеугловые границы (БУГ) ($> 15^\circ$), синими – малоугловые границы (МУГ) ($2 - 15^\circ$).

Таблица 8– Средний размер зерен и доля БУГ в сплаве Cu-0,9%Нf после КВД.

Исходное состояние	Число оборотов, N	Средний размер зерна, нм	БУГ, %
Отжиг при T = 500 °C	0,5	146±3	80
	5	116±2	78
Закалка при T = 900 °C	0,5	140±4	78
	5	158±4	82

Процесс КВД приводит к различию свойств по сечению образца из-за неравномерного распределения деформации. В связи с этим, была измерена микротвердость образцов сплава после деформации с количеством оборотов, равным 0,5, 5 и 15 вдоль диаметров (Рисунок 45). По графикам видно, что в центре образцов значение микротвердости меньше, чем по краям.

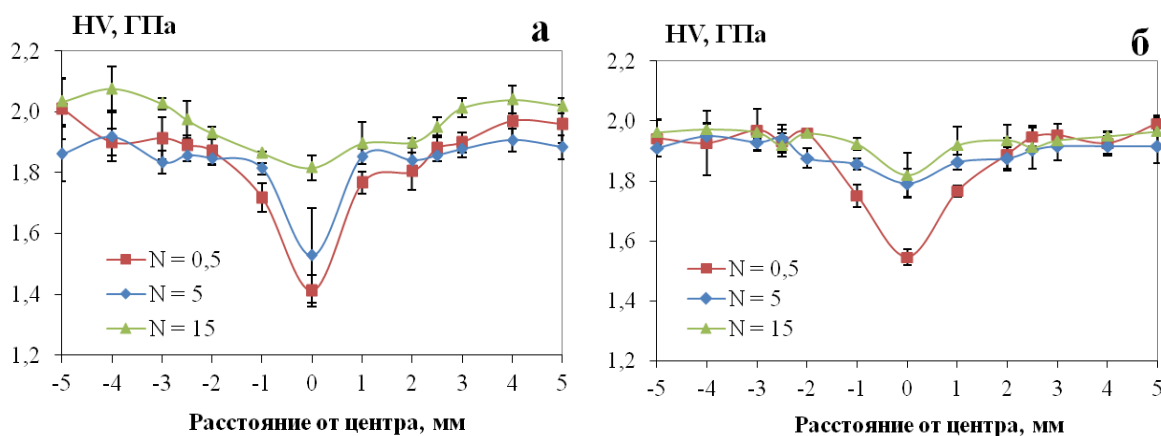
а – $T_{\text{отж}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $T_{\text{отж}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 45 – Распределение микротвердости по диаметру образца сплава Cu-0,9%Нf после КВД.

Это обусловлено тем, что при постоянной толщине образца степень деформации при КВД увеличивается с увеличением расстояния от центра, следовательно размер зерна уменьшается, что приводит к увеличению микротвердости. При этом значения микротвердости для каждого образца на

середине радиуса практически не меняются, что также подтверждает, что сплав достиг состояния насыщения.

Интенсивная пластическая деформация исследуемого сплава привела к значительному увеличению микротвердости (Рисунок 46 а). Микротвердость недеформированного сплава после низкотемпературного отжига составила 0,72 ГПа, в то время как микротвердость на середине радиуса после деформации методом КВД с количеством оборотов равным 0,5 составила 1,89 ГПа, то есть микротвердость увеличилась примерно в три раза. Для образцов, подвергнутых высокотемпературному отжигу, исходные значения микротвердости составили 0,64 ГПа, а после деформации - 1,94 ГПа. Как было отмечено выше, значения микротвердости после числа оборотов равного 0,5, практически не изменились. Это говорит о том, что при данной деформации микротвердость вышла на установившуюся стадию.

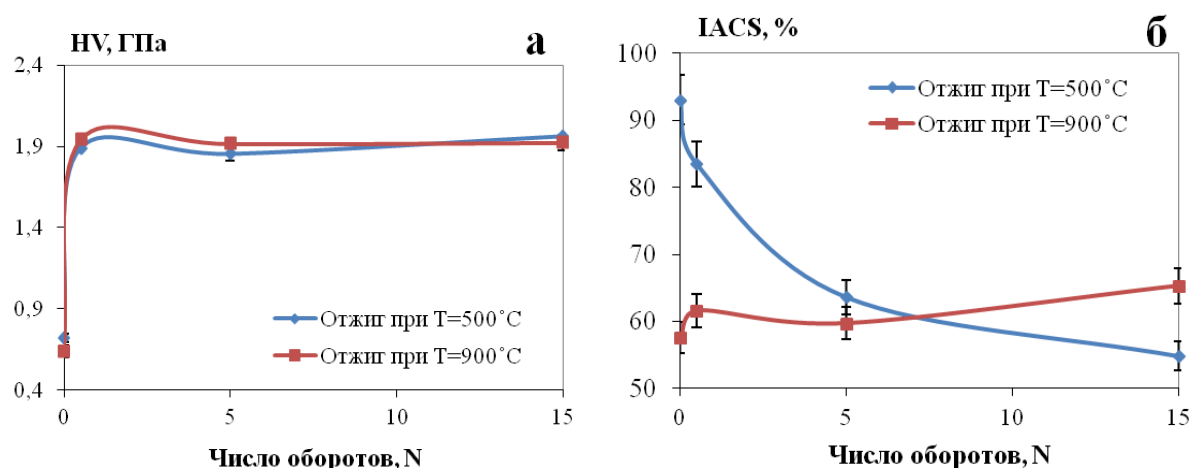
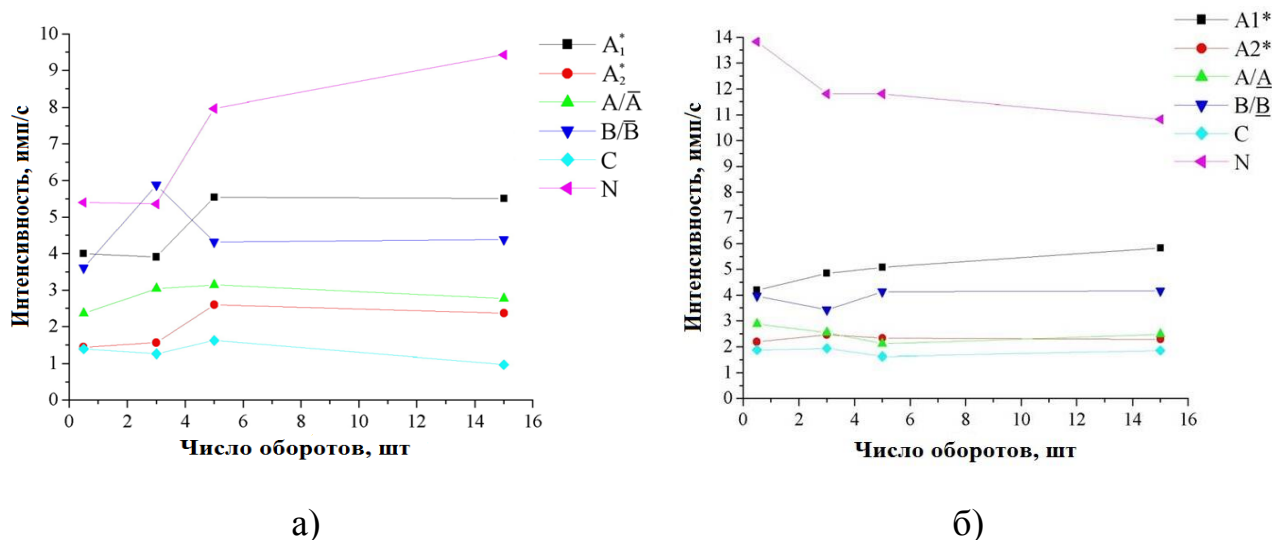


Рисунок 46– Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) сплава после КВД от числа оборотов.

В отличие от микротвердости электропроводность сплава меняется в зависимости от степени сдвиговой деформации (Рисунок 46 б). При этом, имеет место разнонаправленность процессов изменения свойств после низко- и высокотемпературного отжига. После отжига при $T = 500$ °C значения IACS (International Annealed Copper Standard) уменьшаются (с 93,1 до 54,8 %) в

зависимости от степени деформации, что свидетельствует о растворении частиц Cu_5Hf в медной матрице, а после $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, наоборот, увеличиваются (с 57,6 до 65,3 %), что говорит о выделении частиц из пересыщенного твердого раствора. Стоит также отметить, что после низкотемпературного отжига падение электропроводности происходит интенсивнее, чем ее увеличение после высокотемпературного отжига. Это связано с тем, что при деформации происходит увеличение количества дефектов, что ускоряет процесс падения электропроводности.

Измерение текстур проводилось методом рентгеновского анализа. Полученные результаты хорошо согласуются с данными EBSD. Основные ориентировки в исследуемом сплаве после КВД соответствуют кристаллографическим ориентировкам, формирующимся в ГЦК-металлах при деформации простым сдвигом. На рисунке 47 представлены зависимости интенсивностей текстурных компонент от числа оборотов при КВД.



а – $T_{\text{отж}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$; б – $T_{\text{отж}} = 900\text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 47 – Зависимость интенсивности текстурных компонент от числа оборотов при КВД.

По данным зависимостям видно, что компонента $[1\bar{1}4]\langle 110 \rangle$, обозначенная N, обладает максимальной интенсивностью по сравнению с остальными как для низко-, так и для высокотемпературного отжига. Кроме того, с увеличением степени деформации значения интенсивностей этой текстурной компоненты для обеих предварительных обработок стремятся к одному значению. Такое поведение аналогично смещению фазового состава.

Для деформированных образцов после отжига при 500 °С происходит растворение частиц Cu_5Hf в медной матрице, а при 900 °С – распад пересыщенного твердого раствора с выделением частиц второй фазы.

3.5. Выводы по главе 3

1. Микротвердость и термическая стабильность упрочения после кручения под высоким давлением (КВД) увеличивается 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 с 1,7 до 2,4 ГПа за счет уменьшения среднего размера зерна с 209 до 108 нм. Показано, что выделяющиеся при старении частицы $\text{Cu}_5\text{Zr}/\text{Cu}_5\text{Hf}$ размером 5-20 нм приводят к дополнительному упрочнению и более эффективно стабилизируют УМЗ структуру при нагреве, повышая ее термическую стабильность с 250 до 450-500°C, по сравнению с частицами Cr.

2. В сплавах, содержащих Hf, после закалки и КВД повышенная плотность дислокаций и меньший размер ОКР по сравнению с отжигом и КВД обуславливает более высокие значения микротвердости. После дополнительного старения плотность дислокаций уменьшается на 40 – 50%, а размер ОКР возрастает на 40 – 90%, что свидетельствует о процессах возврата в ходе старения. С увеличением содержания хрома в двухкомпонентных хромовых бронзах после КВД размер областей когерентного рассеяния уменьшается с 64 до 36 нм, а плотность дислокаций возрастает в ~4 раза.

3. Показано, что КВД приводит к фазовым превращениям в сплаве Cu-0,9%Hf. Так, с увеличением степени деформации в предварительно закаленном сплаве электропроводность повышается с 57,6 до 65,3 %, что свидетельствует о процессах распада пересыщенного твердого раствора и выделения частиц Cu_5Hf . В сплаве после отжига протекает деформационно – стимулированное растворение частиц в ходе КВД, что подтверждается понижением электропроводности с 93,1 до 54,8 % по сравнению с исходным состоянием.

4. Структура и свойства сплавов на основе меди после равноканального углового прессования

4.1. Исследование термической стабильности упрочнения исследуемых сплавов после равноканального углового прессования

Для определения термической стабильности, а также диапазона температур старения низколегированных бронз после равноканального углового прессования (РКУП), образцы всех сплавов подвергались нагревам в интервале температур 50-600 °С с шагом 50° и выдержкой 1 час при каждой температуре. Результаты измерения микротвердости и электропроводности приведены на рисунке 48.

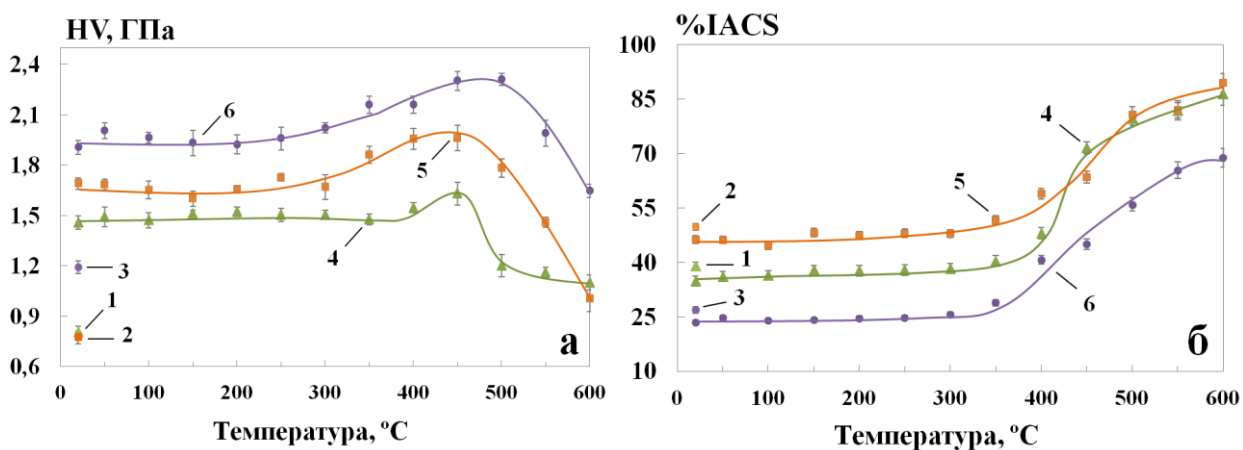


Рисунок 48 - Температурная зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) сплавов Cu-0,7%Cr (1, 4), Cu-0,9%Hf (2, 5) и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf (3, 6) после закалки (1-3) и после РКУП (4-6).

Прочность после РКУП возрастает в ряду сплавов Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. При нагреве в интервале температур (50 – 350) °С микротвердость сплава Cu-0,7%Cr практически не меняется и составляет (1,4 – 1,5) ГПа. Сплавы после закалки и РКУП имеют низкую электропроводность, что преимущественно связано с атомами легирующих элементов в твердом растворе и, в гораздо меньшей степени, с увеличением протяженности количества границ зерен и формированием других дефектов кристаллической

решетки [4]. Кроме того, атомы Cr и Hf в твердом растворе снижают электропроводность значительно сильнее, чем в виде частиц.

В интервале (350 – 450) °С в сплаве Cu-0,7%Cr протекают процессы старения, приводящие к повышению микротвердости до 1,65 ГПа и электропроводности. Распад твердого раствора также подтверждается повышением электрической проводимости сплава при нагреве выше температуры 350 °С. Упрочнение при старении в этой бронзе обусловлено выделением частиц твердого раствора на основе хрома (поскольку при комнатной температуре растворимости меди в хrome практически не наблюдается и фаза является практически чистым хромом).

В сплаве Cu-0,9%Hf после закалки 900°С и РКУП распад пересыщенного твердого раствора протекает в более широком интервале температур (300 – 450) °С и максимальное значение микротвердости (1,96 ГПа) достигается при температурах (400 – 450) °С за счет выделения частиц интерметаллида Cu₅Hf. Следует отметить, что эффект упрочнения при старении в двойном сплаве Cu-0,9%Hf более существенный по сравнению со сплавом Cu-0,7%Cr.

Микротвердость хром-гафниевого сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf максимальна как непосредственно после РКУП (1,91 ГПа), так и после старения (2,3 ГПа), при этом старение протекает в диапазоне температур (300 – 500) °С, а максимальный эффект упрочнения обусловлен совместным действием частиц Cu₅Hf и Cr.

Чистая медь после РКУП обладает низкой термической стабильностью упрочнения. Процессы возврата и рекристаллизации в зависимости от чистоты материала могут протекать в диапазоне температур от комнатной до 200 °С [135-137]. Легирование меди хромом и гафнием позволяет повысить температуру начала разупрочнения в двойных бронзах до 450 °С, а в трехкомпонентной – до 500 °С за счет выделения частиц Cr и Cu₅Hf.

4.2. Дифференциальный сканирующий калориметрический анализ сплавов до и после равноканального углового прессования

Дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализ показал, что в предварительно закаленном сплаве Cu-0,7%Cr наблюдается экзотермический пик при температуре 475 °С, соответствующий выделению частиц Cr (Рисунок 49). Менее интенсивные пики, наблюдающиеся при температурах 547, 590 и 617 °С, могут быть обусловлены явлением возврата после старения и повторным выделением частиц.

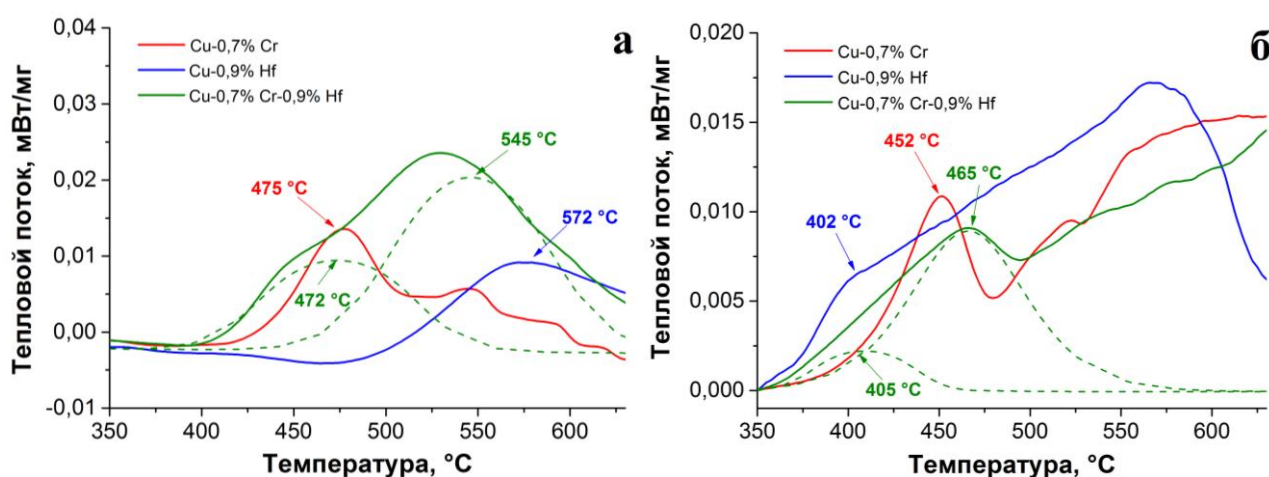


Рисунок 49 - ДСК кривые низколегированных медных сплавов после закалки (а) и после РКУП (б).

По литературным данным такой эффект наблюдается при нагреве выше 450 °С (и может достигать растворения до 50% частиц) [5, 7].

РКУП приводит к небольшому смещению температуры начала распада пересыщенного твердого раствора до 452 °С. В литературе указывается, что холодная пластическая деформация не оказывает влияния на температуру распада пересыщенного твердого раствора в хромовых бронзах, однако очевидно большая накопленная деформация при ИПД изменяет эту тенденцию [5]. При температуре 550 °С виден пик, соответствующий процессам возврата после старения, однако в данном случае очевидно наложение процессов рекристаллизации.

В сплаве Cu-0,9%Нf после закалки на ДСК кривой наблюдается достаточно широкий пик с максимальной интенсивностью при температуре 572 °С, соответствующий выделению частиц Cu_5Hf . После РКУП этот пик наблюдается при температуре 402 °С. Поскольку кинетика старения сплавов Cu-Hf и Cu-Zr подобна, объяснение наблюдаемых эффектов можно провести на основании литературных данных по второму сплаву. Так, было показано, что холодная пластическая деформация облегчает выделение частиц $\text{Cu}_5\text{Zr}/\text{Cu}_5\text{Hf}$, за счет увеличения плотности дислокаций, вакансий, протяженности границ/субграниц зерен, на которых и происходит зарождение частиц [1]. При более высоких температурах наблюдается рекристаллизация.

В тройном сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Нf после закалки на ДСК кривой можно выделить 2 пика, соответствующие выделениям частиц Cr (472 °С) и Cu_5Hf (545°С). Поскольку эффекты от выделения обоих типов частиц накладываются друг на друга, температуры определены путем аппроксимации профиля. Исходя из литературных данных, холодная пластическая деформация должна изменять порядок выделения частиц [51]. Таким образом, в исследуемом сплаве после РКУП при температуре 405 и 465 °С, наблюдается процесс выделения частиц Cu_5Hf и Cr, соответственно. Таким образом, выделение частиц Cu_5Hf протекает при той же температуре, что и в двойном Cu-Hf сплаве после РКУП, а температура выделения частиц Cr на 13 °С выше. При более высоких температурах в сплаве протекают процессы рекристаллизации. «Перегибы» при температурах 560, 575 и 600 °С, вероятно, обусловлены процессами растворения и повторного выделения частиц Cr, показанными ранее в сплаве Cu-0,7%Cr.

4.3. Анализ структуры и текстуры сплавов после равноканального углового прессования

Структура сплавов Cu - 0,7% Cr и Cu - 0,7% Cr - 0,9% Hf после закалки состоит из крупных зерен твердого раствора меди со средним размером ~ 200 мкм и ~ 150 мкм, соответственно. Границы разделены высокоугловыми границами, наблюдается большое количество двойников отжига (Рисунок 50 а,б).

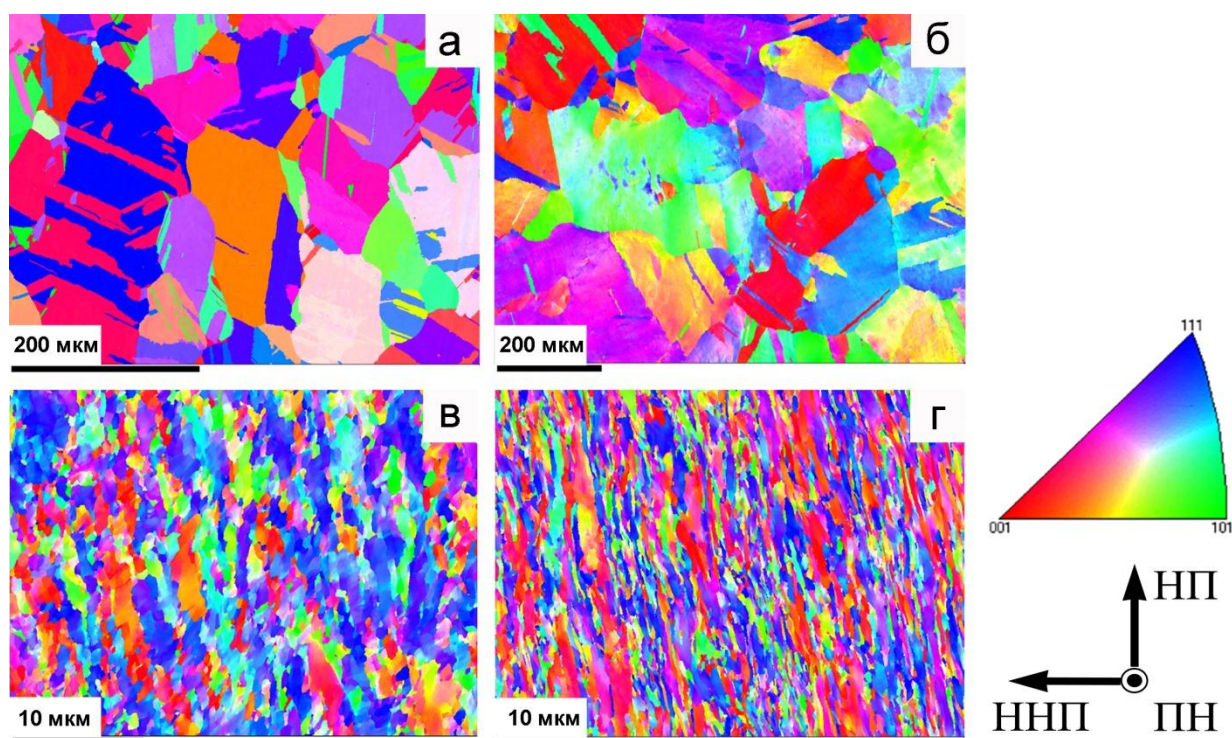


Рисунок 50 - Обратные полюсные фигуры сплавов Cu-0,7%Cr (а,в) и Cu-0,7 %Cr-0,9 %Hf (б,г) после закалки (а, б) и РКУП (в,г). Обозначения направлений: НП – прессования, ПН – поперечное и ННП – нормали к направлению прессования.

Анализ обратных полюсных фигур (ОПФ), полученных методом дифракции обратноотраженных электронов (ДОЭ), показал, что в процессе РКУП в сплаве Cu - 0,7% Cr формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) структура со средним размером зерен/субзерен 320 ± 73 нм. Дополнительное

легирование хромовой бронзы гафнием приводит к уменьшению размера зерен/субзерен до 225 ± 82 нм и увеличению доли высокоугловых границ с 40 до 53% (Рисунок 50 в,г, Рисунок 51).

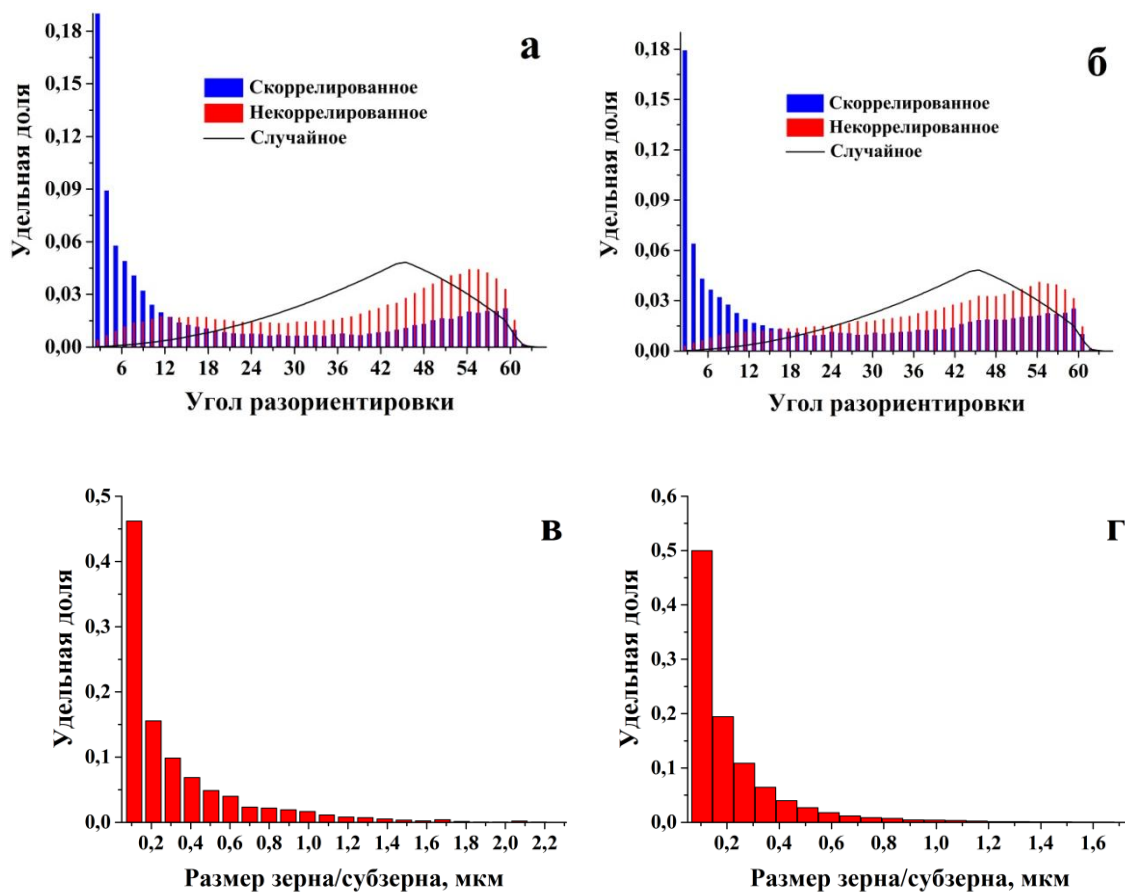


Рисунок 51 – Распределения границ по углам разориентировки (а,б) и зерен по размерам (в,г) в сплавах Cu – 0,7% Cr (а,в) и Cu – 0,7% Cr – 0,9% Hf (б,г) после РКУП.

Результаты ПЭМ анализа (Рисунок 52), согласуются с результатами ДОЭ анализа EBSD. Структура сплава поле РКУП состоит из зерен/субзерен со средним размером 200 – 250 нм. Азимутальное размытие части рефлексов на электронограмме и присутствие отдельных ярких рефлексов свидетельствуют о наличии как малоугловых, так и большеугловых границ зерен. Зерна вытянуты в направлении прокатки.

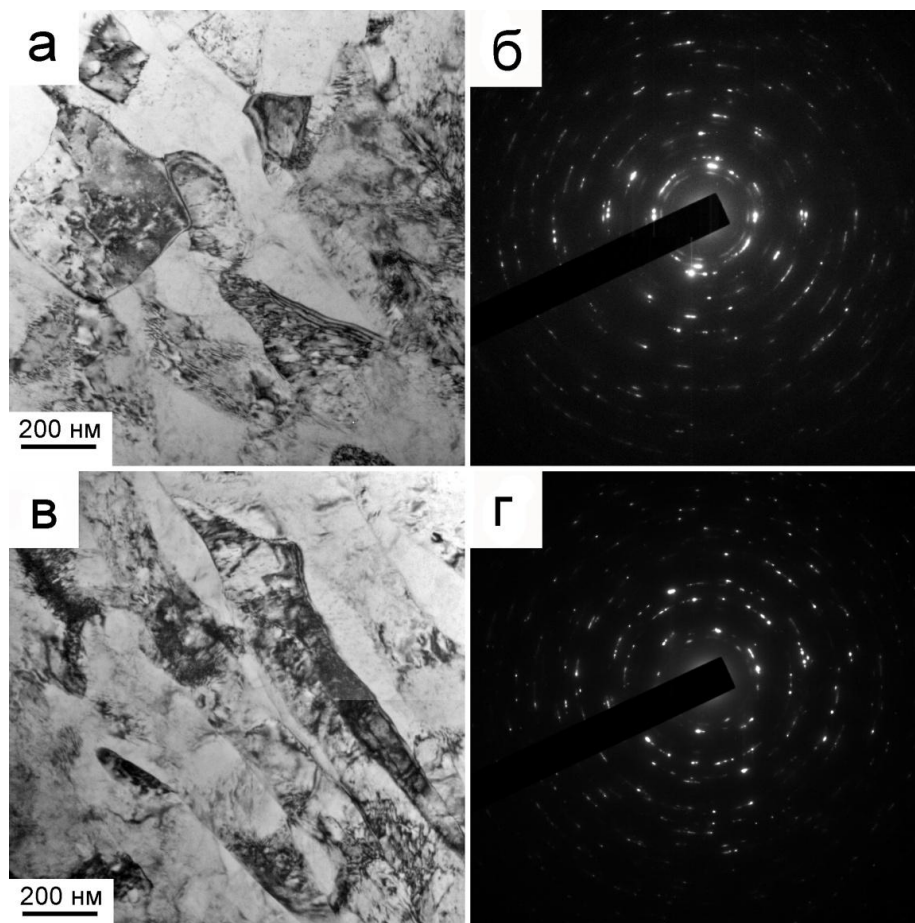


Рисунок 52 – Структура сплава Cu – 0,7% Cr – 0,9% Hf после РКУП (а,в) и соответствующие электронограммы (б,г) в поперечном (а,б) и продольном (в,г) сечениях образца.

На рисунке 53 приведены прямые полюсные фигуры (ППФ) для плоскостей $\{111\}$, полученные для сплавов Cu – 0,7% Cr и Cu – 0,7% Cr – 0,9% Hf после РКУП. Основные ориентировки соответствуют кристаллографическим текстурам, формирующимся в материалах при деформации простым сдвигом [138].

Однако, как следует из анализа величины объемных долей основных ориентировок и безтекстурных компонент, рассеяние основных ориентировок в случае тройного сплава больше, чем в случае двойного (Таблица 9).

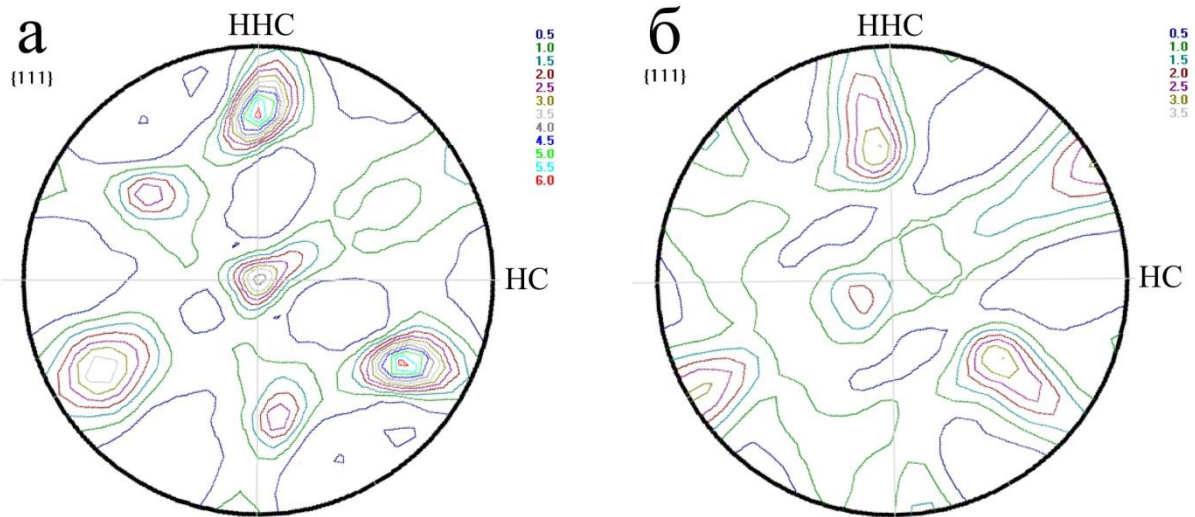


Рисунок 53 – ППФ $\{111\}$ соответствующие сплавам Cu-0,7 %Cr (а) и Cu-0,7 %Cr-0,9 %Hf (б) после РКУП (НС и ННС – направление сдвига и направление нормали к плоскости сдвига).

Таблица 9 – Основные ориентировки в сплавах Cu-0,7 %Cr и Cu-0,7 %Cr-0,9 %Hf после РКУП.

Сплав	φ_1	Φ	φ_2	(hkl)[uvw]	Объемная доля
Cu-0,7 %Cr	62	57	40	(111)[0 $\bar{1}$ 1]	0,15
	3	61	30	(121)[2 $\bar{1}$ 0]	0,07
	Бестекстурная составляющая				0,609
Cu-0,7%Cr-0,9 %Hf	63	52	35	(111)[0 $\bar{1}$ 1]	0,05
	80	71	35	(121)[0 $\bar{1}$ 2]	0,06
	Бестекстурная составляющая				0,670

4.4. Определение температурно-временных режимов старения исследуемых сплавов после равноканального углового прессования

Поскольку температурную зависимость свойств сплавов после РКУП исследовали посредством нагрева образцов последовательно на все температуры, в результирующие значения может быть внесена погрешность за счет процессов,

протекавших при нагреве, на все предыдущие температуры. Кроме того, выдержка в течение 1 часа в некоторых случаях (для относительно низких температур) может быть недостаточной для обеспечения полного распада твердого раствора и достижения максимальных свойств, а в случае высоких температур приводить к перестариванию. Также следует учитывать, что в ультрамелкозернистых материалах, немаловажную роль играет стабильность структуры в процессе длительных выдержек при температурах старения, поскольку упрочняющий эффект от дисперсных частиц может нивелироваться разупрочнением в ходе рекристаллизации. Таким образом, по полученным зависимостям были выбраны температуры изотермических нагревов для определения оптимальных режимов старения бронз после РКУП с целью достижения наилучшей комбинации микротвердости и электропроводности. Для сплава Cu-0,7%Cr – выдержки проводились при температурах 400 °С и 450 °С, для сплавов, содержащих гафний - 400 °С, 450 °С и 500 °С.

На рисунке 54 представлены зависимости микротвердости и электропроводности сплава Cu-0,7%Cr после РКУП от времени старения при различных температурах.

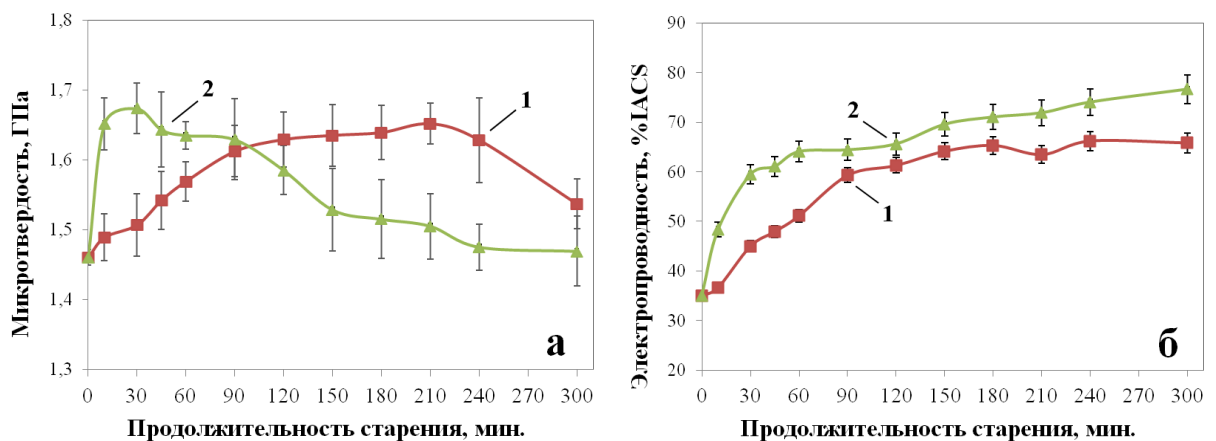


Рисунок 54 – Зависимости микротвердости (а) и электропроводности (б) сплава Cu-0,7%Cr после РКУП от времени старения при температурах 400 °С (1) и 450 °С (2).

Величина упрочнения от старения практически равна для температур 400 °С и 450 °С и составляет около 0,2 ГПа. Однако, с уменьшением температуры старения возрастает время, необходимое для распада твердого раствора и, следовательно, достижения максимальных значений микротвердости. Так, в случае старения при температуре 450 °С максимальная микротвердость достигается уже после получасовой выдержки в печи и держится на высоком уровне вплоть до двух часов выдержки, при температуре 400 °С время достижения максимума увеличивается до 3,5 часов.

Ход кривых изменения электропроводности также показывает, что с увеличением температуры нагрева распад пересыщенного твердого раствора ускоряется. Оптимальным в рамках данного исследования выбран режим старения в течении 1 часа при температуре 450 °С, однако даже при такой обработке относительно невысокий уровень электропроводности (64%IACS) свидетельствует о том, что распад твердого раствора еще не завершился (Таблица 10). Увеличение времени выдержки с целью обеспечения более полного распада твердого раствора приводит к разупрочнению, очевидно вызванному рекристаллизационными процессами. Таким образом, частицы Cr не обеспечивают стабильности структуры в процессе выдержки при температурах старения.

В случае сплава Cu-0,9%Нf после РКУП увеличение температуры старения, аналогично предыдущему случаю, приводит к уменьшению времени выдержки для достижения максимума микротвердости (Рисунок 55). Наибольшая микротвердость после старения одинакова в пределах погрешности для всех выбранных температур (1,94 – 2,08 ГПа).

Однако, при этом уровень электропроводности с увеличением температуры старения возрастает, достигая значения 90%IACS (Таблица 10). Следует также отметить, что эффект упрочнения дисперсными частицами Cu_5Hf достигает 0,3 ГПа, что превышает эффект упрочнения от дисперсионного твердения с выделением частиц твердого раствора на основе Cr, полученный в хромовой

бронзе. Можно отметить, что частицы Cu_5Hf , обеспечивают достаточную стабильность структуры при температурах старения для получения одновременно высоких микротвердости и электропроводности в исследуемом сплаве.

Таблица 10 – Результаты изучения изотермических нагревов после РКУП.

Сплав	Температура старения, °С	Время старения, часов	До старения		После старения	
			HV, ГПа	%IACS	HV, ГПа	%IACS
Cu-0,7%Cr	400	1	1,46 ± 0,05	35±1	1,57 ± 0,03	51±1
		3,5			1,65 ± 0,03	63±2
	450	1			1,63 ± 0,02	64±2
Cu-0,9%Hf	400	1	1,69 ± 0,04	46±1	1,98 ± 0,07	66±2
		5			2,00±0,06	76±2
	450	1			1,93 ± 0,06	71±2
		4			1,94±0,04	77±2
	500	1			1,92 ± 0,07	86±3
		2			1,94 ± 0,02	90±3
Cu-0,7%Cr-0,9%Hf	400	1	1,81 ± 0,02	38±1	2,23 ± 0,02	48±1
		5			2,22 ± 0,04	62±1
	450	1			2,17 ± 0,01	68±2
		2,5			2,16 ± 0,05	74±2
	500	1			2,08 ± 0,05	76±1
		2,5			2,00 ± 0,03	80±1

Совместное легирование бронзы Cr и Hf позволяет достигнуть максимального повышения прочности в процессе старения (на 0,3-0,4 ГПа в зависимости от температурно–временного режима старения), обусловленного высокой способностью интерметаллида Cu_5Hf стабилизировать границы зерен,

осложняя рекристаллизационные процессы и упрочняющего эффекта обоих типов частиц (Рисунок 56).

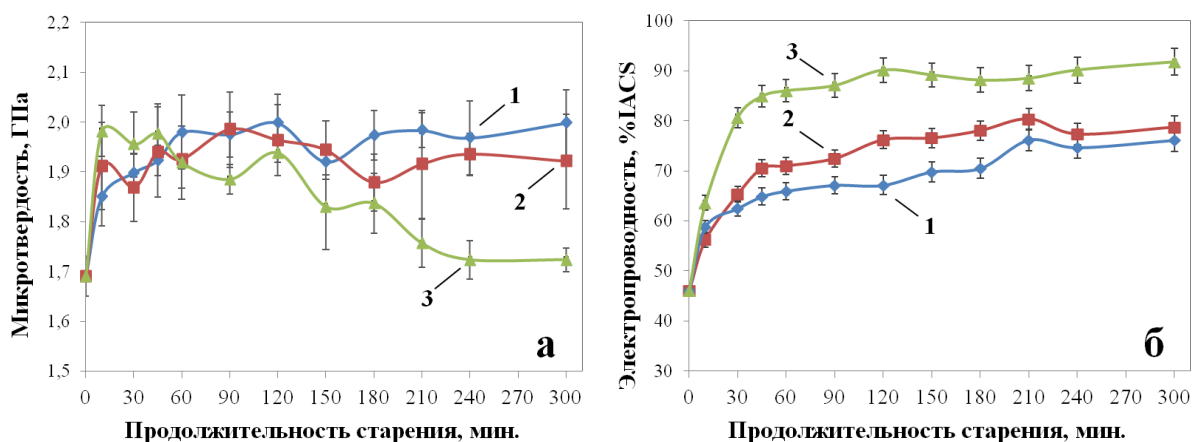


Рисунок 55 – Зависимости микротвердости (а) и электропроводности (б) сплава Cu-0,9%Ni после РКУП от времени старения при температурах 400 °С (1), 450 °С (2) и 500 °С (3).

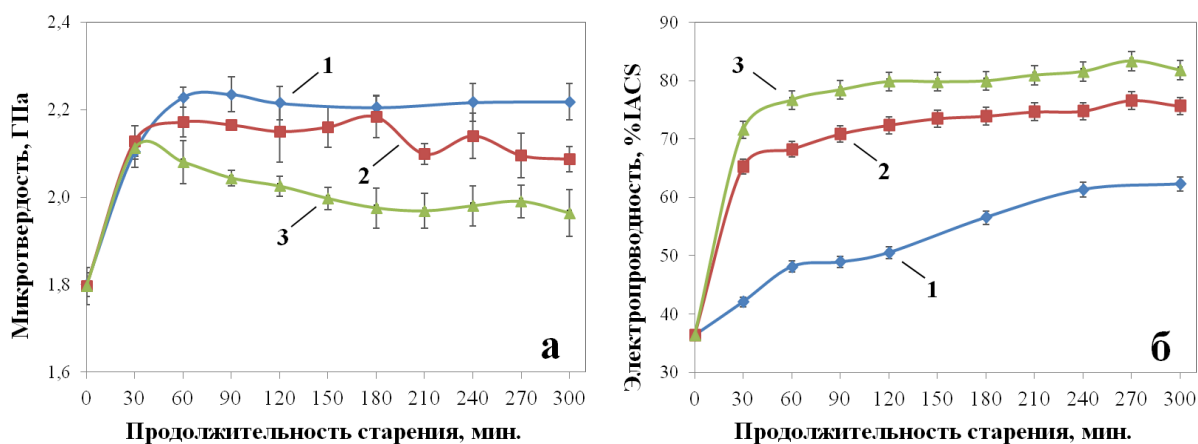


Рисунок 56 – Зависимости микротвердости (а) и электропроводности (б) сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Ni после РКУП от времени старения при температурах 400 °С (1), 450 °С (2) и 500 °С (3).

Однако, также как и в предыдущих сплавах, увеличение температуры старения приводит к ускорению распада пересыщенного твердого раствора и даже при длительном старении при температуре 400 °С уровень электропроводности составляет порядка 62 %IACS.

Оптимальным в рамках работы выбран режим старения при температуре 450 °С в течение 2,5 часов. После такой обработки микротвердость и электропроводность сплава достигают значений 2,16 ГПа и 74%IACS, соответственно.

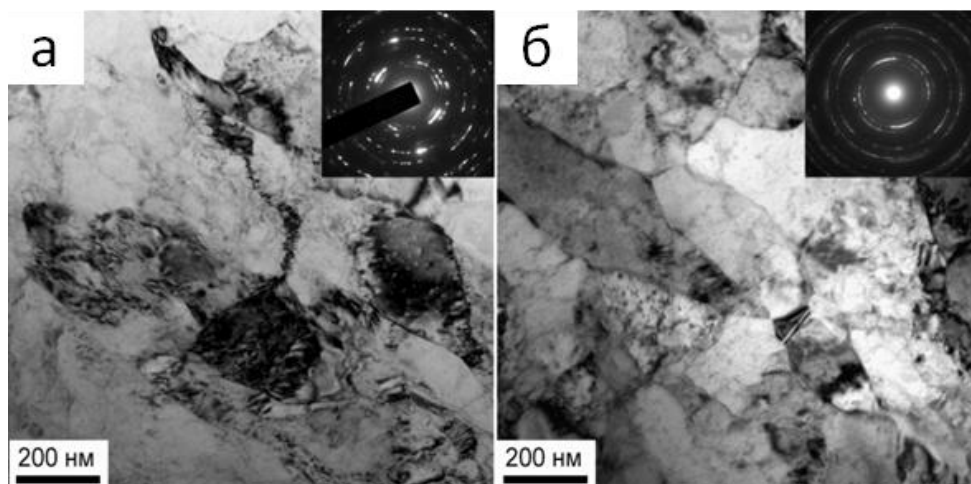


Рисунок 57 – Структура сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после РКУП (а) и старения при температуре 450 °С в течение 2,5 часов (б).

В ходе старения при температуре 450 °С в течение 2,5 часов в структуре сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после РКУП протекают процессы возврата, сопровождающиеся уменьшением ширины границ зерен, а также снижением уровня внутренних напряжений и плотности дислокаций (Рисунок 56). При этом старение приводит к небольшому увеличению среднего размера зерна до 256 нм.

4.5. Механические свойства при растяжении

Проведено исследование механических свойств при растяжении сплавов непосредственно после РКУП, а также после выбранных режимов старения (Таблица 11). В сплаве Cu-0,7%Cr РКУП и старение при температуре 450 °С в течение 1 часа приводит к увеличению пределов текучести и прочности по сравнению со сплавом после закалки в 4,8 и 2,5 раза, соответственно, за счет выделения из твердого раствора упрочняющих частиц Cr (Рисунок 58). При этом относительное удлинение остается на достаточно высоком уровне (20%).

Таблица 11 – Механические свойства сплавов при растяжении.

Сплав	Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Cu- 0,7%Cr	Закалка	89	187	56
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	152	277	32
	Закалка + РКУП	382	426	15
	Закалка + РКУП + 450 °С (1 ч)	424	20	
Cu- 0,9%Hf	Закалка	75	269	65
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	75	263	71
	Закалка + РКУП	486	491	18
	Закалка + РКУП + 450 °С (1 ч)	538	550	19
	Закалка + РКУП + 500 °С (2 ч)	441	490	21
Cu- 0,7%Cr- 0,9%Hf	Закалка	98	272	49
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	159	306	35
	Закалка + РКУП	553	571	10
	Закалка + РКУП + 450 °С (2,5 ч)	578	605	11

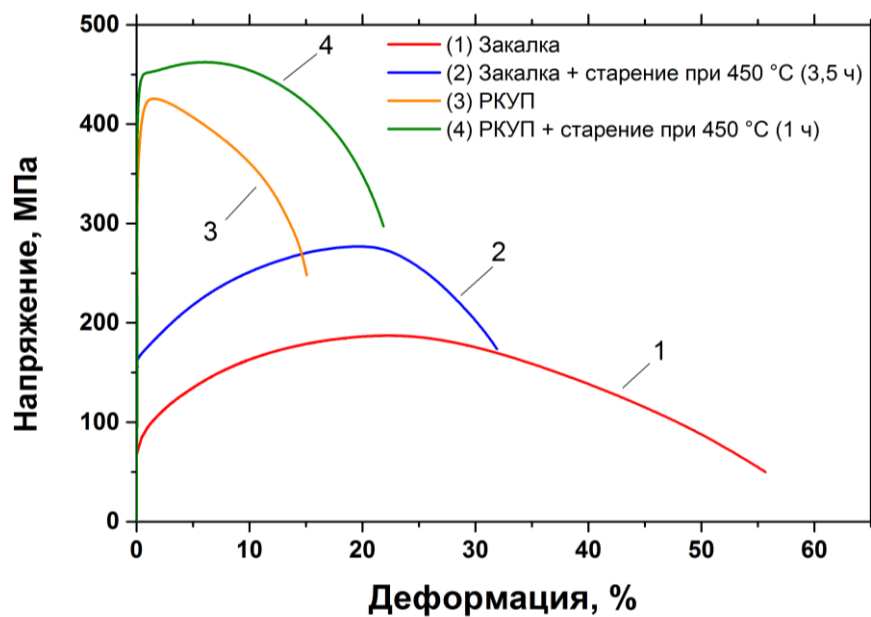


Рисунок 58 – Диаграммы растяжения сплава Cu-0,7%Cr.

В двойной гафниевой бронзе старение после закалки не приводит к существенному изменению механических свойств, что обусловлено конфигурацией частиц Cu_5Hf [6]. Похожий эффект проявляется в низколегированном сплаве системы Cu-Zr , что подтверждает подобие морфологии частиц Cu_5Zr и Cu_5Hf : в закаленном сплаве без деформации частицы выделяются в форме пластин и имеют достаточно крупный размер, вследствие чего не приводят к упрочнению [4]. Равноканальное угловое прессование значительно повышает прочностные свойства этой бронзы ($\sigma_{0,2}=486$ МПа, $\sigma_{\text{в}}=491$ МПа), а последующее старение при температуре 450 °С, приводит к дополнительному увеличению пределов текучести и прочности на 12% при том же уровне относительного удлинения (Рисунок 59). Применение выбранного режима старения (500 °С, 2 часа) приводит к повышению электропроводности и относительного удлинения.

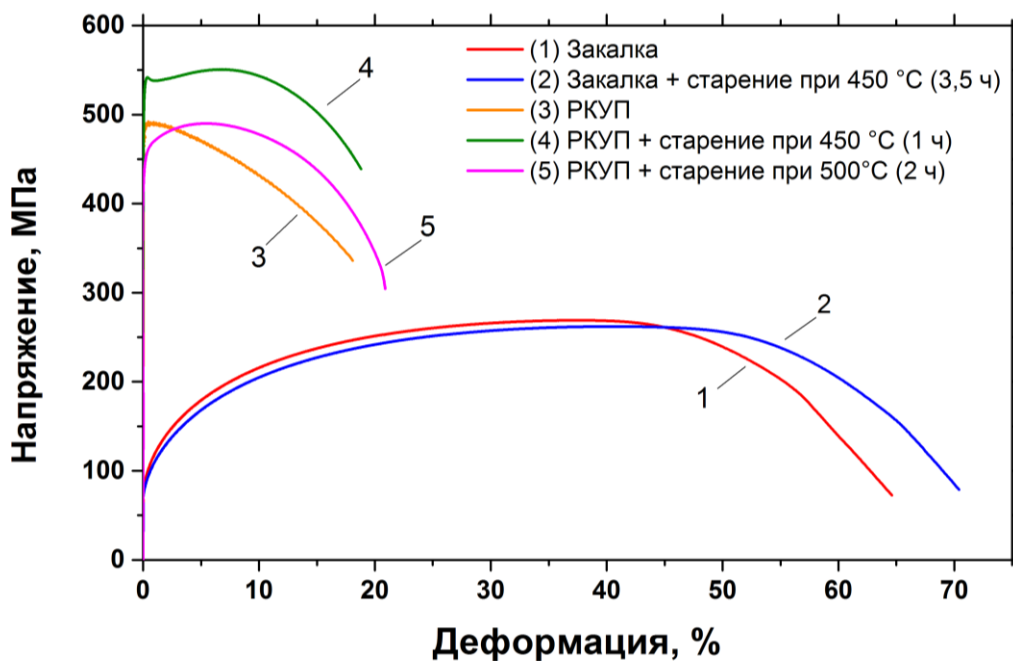


Рисунок 59 – Диаграммы растяжения сплава Cu-0,9\% Hf .

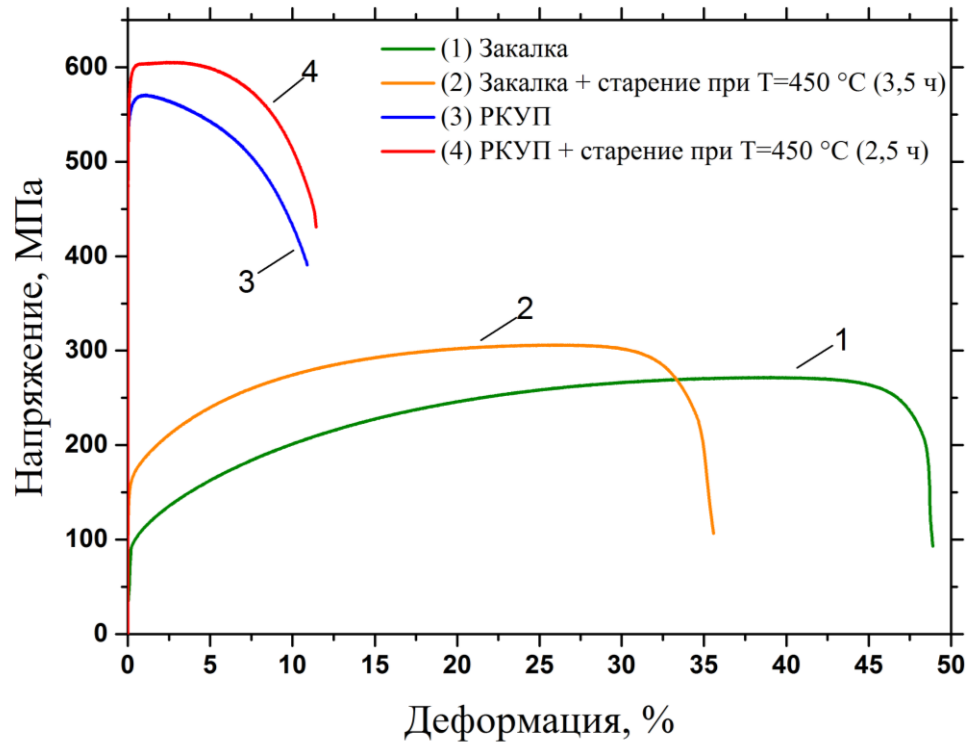


Рисунок 60 – Диаграммы растяжения сплава Cu-0,7%Cr -0,9%Ni.

Максимальные прочностные свойства среди рассмотренных сплавов были достигнуты в сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Ni после РКУП ($\sigma_{0,2}= 553\text{ МПа}$, $\sigma_{\text{в}}=571\text{ МПа}$) (Рисунок 60). Обработка по выбранному режиму при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2,5 часов позволяет дополнительно повысить предел прочности и предел текучести сплава до 578 и 605 МПа, соответственно.

4.6. Выводы по главе 4

1. Равноканальное угловое прессование (РКУП) приводит к значительному упрочнению низколегированных бронз. Микротвердость сплавов после РКУП увеличивается в ряду сплавов Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. Максимальная прочность ($\sigma_B = 571$ МПа HV=1,81 ГПа) достигнута в тройном сплаве

2. РКУП изменяет кинетику распада сплавов, легированных гафнием. Температура выделения частиц Cu₅Hf смещается в область более низких температур (с 570 и 545 °С до ~400 °С в случае сплавов Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, соответственно). Температура выделения частиц Cr после РКУП меняется слабо.

3. Дополнительное легирование хромовой бронзы гафнием приводит к уменьшению размера зерен/субзерен с 320 ± 73 нм до 225 ± 82 , увеличению доли большеугловых границ с 40% до 53% и формированию более рассеянной текстуры и увеличению термической стабильности упрочнения с 450 до 500 °С.

4. Установлены температурно - временные режимы старения для исследуемых бронз после РКУП, позволяющие получить одновременно повышенное высокопрочное и электропроводное состояние: температура 450 °С в течение 1 часа для сплава Cu-0,7%Cr, 500 °С в течение 2-х часов для сплава Cu-0,9%Hf и 450 °С в течение 2,5 часов для сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf.

5. Эксплуатационные свойства ультрамелкозернистых медных сплавов

5.1. Износостойкость сплава Cu - 0,7% Cr - 0,07% Zr после кручения под высоким давлением

Для исследования влияния ультрамелкозернистой структуры на трибологические свойства низколегированных сплавов на основе меди был выбран сплав Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в состоянии после теплового прессования. В исходном состоянии средний размер зерна в сплаве составлял 13 мкм (Рисунок 61 а).

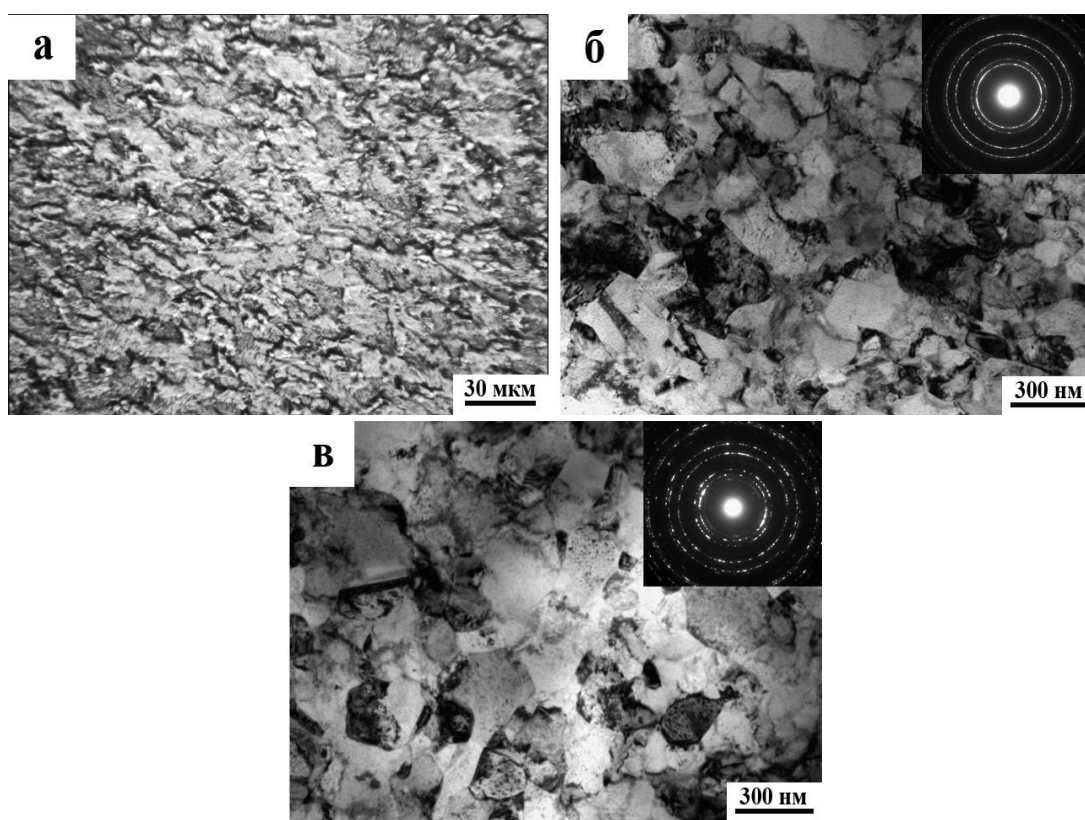


Рисунок 61 - Структура сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (а), после КВД (б) и последующего старения при температуре 450 °С (в).

На рисунке 62 представлены зависимости микротвердости и электропроводности от температуры старения сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr. КВД приводит к повышению микротвердости с 0,98 до 2,2 ГПа, по сравнению с исходным состоянием. Такая высокая прочность обусловлена формированием ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен/субзерен 155 нм

(Рисунок 61 б). При этом электропроводность сплава в процессе КВД уменьшается практически в 2 раза (с 67 до 32%IACS) и достигает значений, характерных для сплава после закалки [5]. В низколегированных дисперсионно-твердеющих медных сплавах основной вклад в уменьшение электропроводности вносят атомы легирующих элементов в твердом растворе, в то время, как влияние деформационных дефектов (дислокаций, границ зерен и вакансий) менее существенно [4]. Поэтому, подобное поведение может свидетельствовать о деформационно – стимулированном растворении частиц Cr и Cu_5Zr и создании пересыщенного твердого раствора. Подобный эффект был ранее показан в системах Cu-Cr, Cu-Ag и Cu-Co [56, 57, 139].

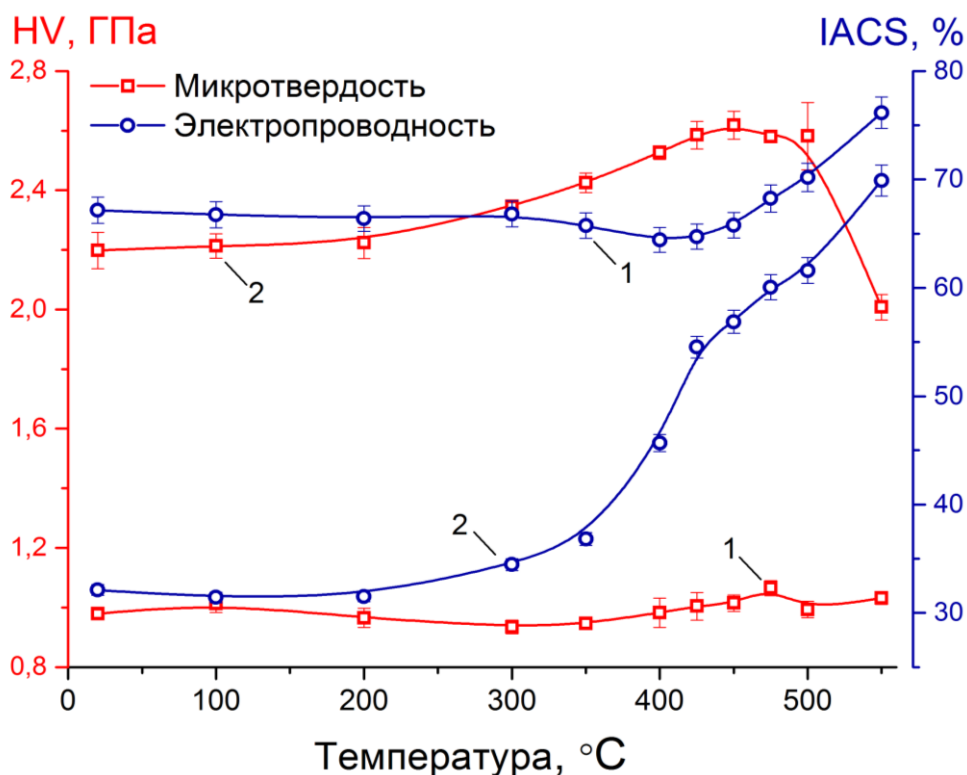


Рисунок 62 - Зависимость микротвердости и электропроводности от температуры старения сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (1) и после КВД (2).

Данное предположение подтверждает поведение сплава при нагреве. Так, в исходном состоянии в сплаве не наблюдается упрочнения в ходе старения.

Увеличение электропроводности при нагреве выше температуры 450 °С, вероятнее всего, обусловлено более полным распадом твердого раствора, а также процессом возврата после старения, сопровождающимся растворением частиц Cr меньше критического размера и ростом более крупных частиц [7]. В сплаве после КВД наблюдается процесс старения при нагреве в диапазоне температур 350 – 500 °С, сопровождающийся распадом пересыщенного твердого раствора с выделением частиц Cr и Cu₅Zr, что приводит к одновременному увеличению микротвердости (до 2,62 ГПа) и электропроводности (до 62%IACS). Причем, старение при температуре 450 °С в течение 1 часа приводит к незначительному увеличению среднего размера зерна до 183 нм (Рисунок 61 в).

Результаты исследования механических свойств при растяжении согласуются с данными микротвердости (Рисунок 63, Таблица 12). В исходном состоянии сплав обладает низкими прочностными свойствами и высоким относительным удлинением (45,3%).

Дополнительное старение приводит к небольшому увеличению предела прочности и текучести (в 1,2 и 1,1 раз, соответственно). Применение КВД позволяет увеличить прочность сплава в значительно большей степени: предел текучести и прочности возрастает в 3,7 и 2,9 раз, соответственно, по сравнению с исходным состоянием. При этом уровень относительного удлинения до разрушения существенно снижается, однако остается на достаточно высоком уровне (18,7 %) по сравнению со значениями, характерными для УМЗ материалов. Последующее старение после КВД приводит к дополнительному увеличению пределов текучести и прочности на 40 и 24 %, соответственно.

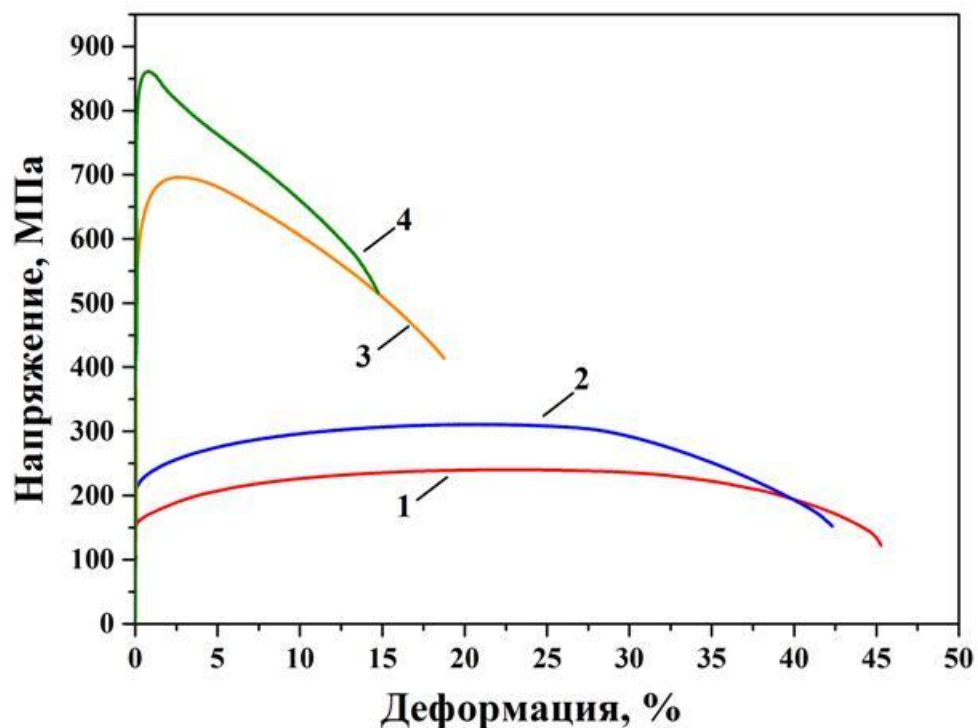


Рисунок 63 - Кривые напряжения – деформации сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (1), после старения при 450 °С (2), КВД (3), КВД и старения при 450°С (4).

Таблица 12 - Механические свойства при растяжении и результаты трибологических испытаний сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после различных обработок.

Обработка	Механические свойства			Потеря массы, мг			μ^*
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	Нагрузка 5 Н	Нагрузка 10 Н	Нагрузка 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

На рисунке 64 и в таблице 12 приведены результаты трибологических испытаний образцов сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после различных обработок. Потеря массы увеличивается с повышением приложенной нагрузки. Образец в исходном состоянии обладает наименьшей износостойкостью во всем диапазоне приложенных нагрузок.

Применение КВД позволяет повысить износостойкость, уменьшить коэффициент трения и зависимость потери массы от приложенной нагрузки. Наилучшие свойства были показаны в сплаве после КВД и старения при 450 °С. В данном состоянии потеря массы практически не изменяется с изменением нагрузки и минимальна среди рассмотренных случаев - 0,6 мг при 20 Н, что в 8,5 раз меньше потери массы сплава в исходном состоянии.

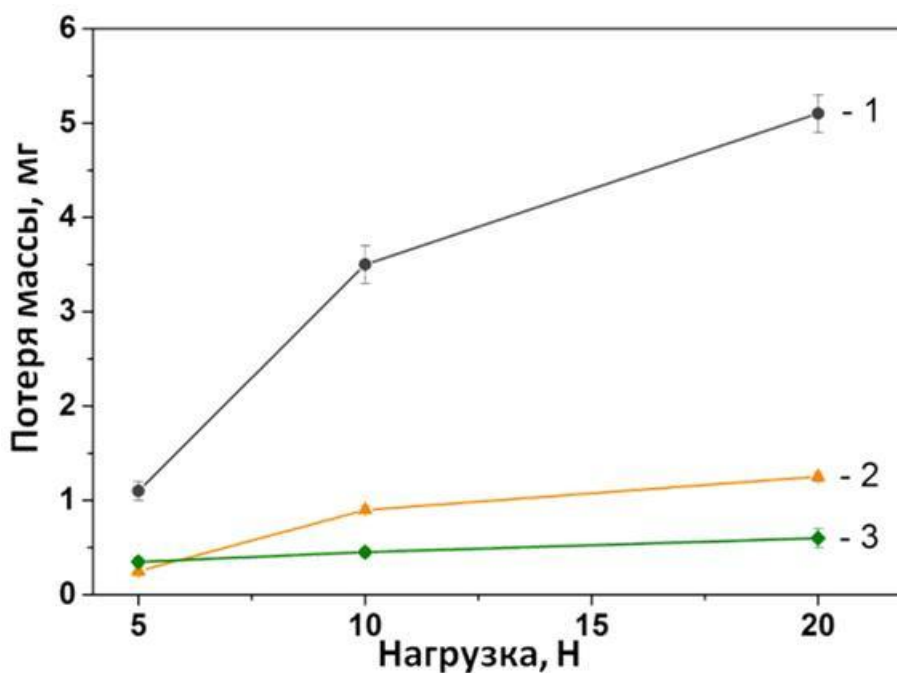


Рисунок 64 - Зависимость интенсивности износа от нагрузки для сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (1), после КВД (2), а также КВД и старения при 450°C (3).

С помощью оптического профилометра были исследованы профили дорожек трения образцов сплава после трибологических испытаний под нагрузкой 10 Н и длине пути 500 метров (Рисунок 65).

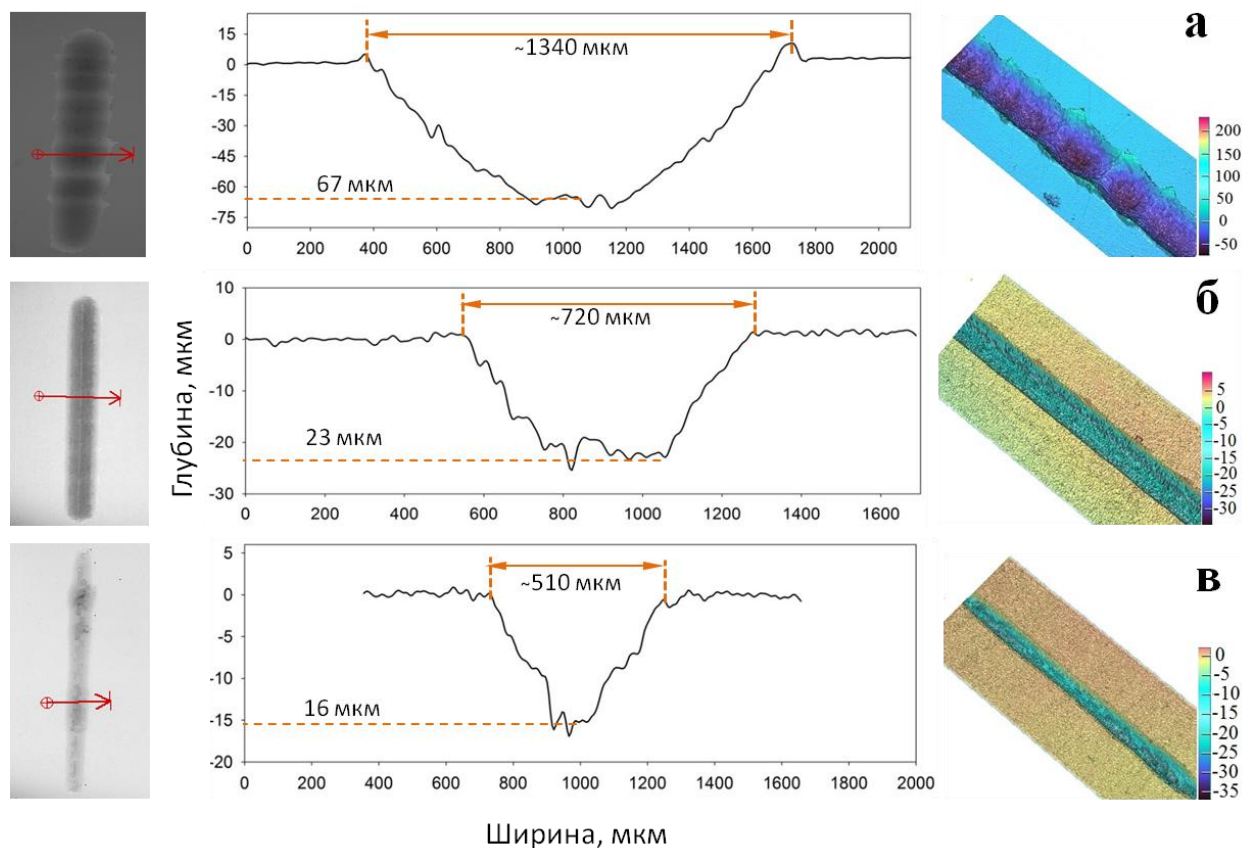


Рисунок 65 - Профили дорожек трения для сплава $\text{Cu-0,7\%Cr-0,07\%Zr}$ в исходном состоянии (а), после КВД (б), КВД и старения при 450°C (в) после трибологических испытаний под нагрузкой 10 Н.

Профиль дорожки трения образца сплава в крупнокристаллическом (КК) состоянии характеризуется более грубым рельефом, по сравнению с образцами сплава с ультрамелкозернистой структурой. Глубина и ширина дорожки трения сплава после КВД и старения при температуре 450°C , 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 (Рисунок 66 а-в), что также подтверждается чешуйчатой формой и крупным размером формирующихся продуктов износа (Рисунок 67 а).

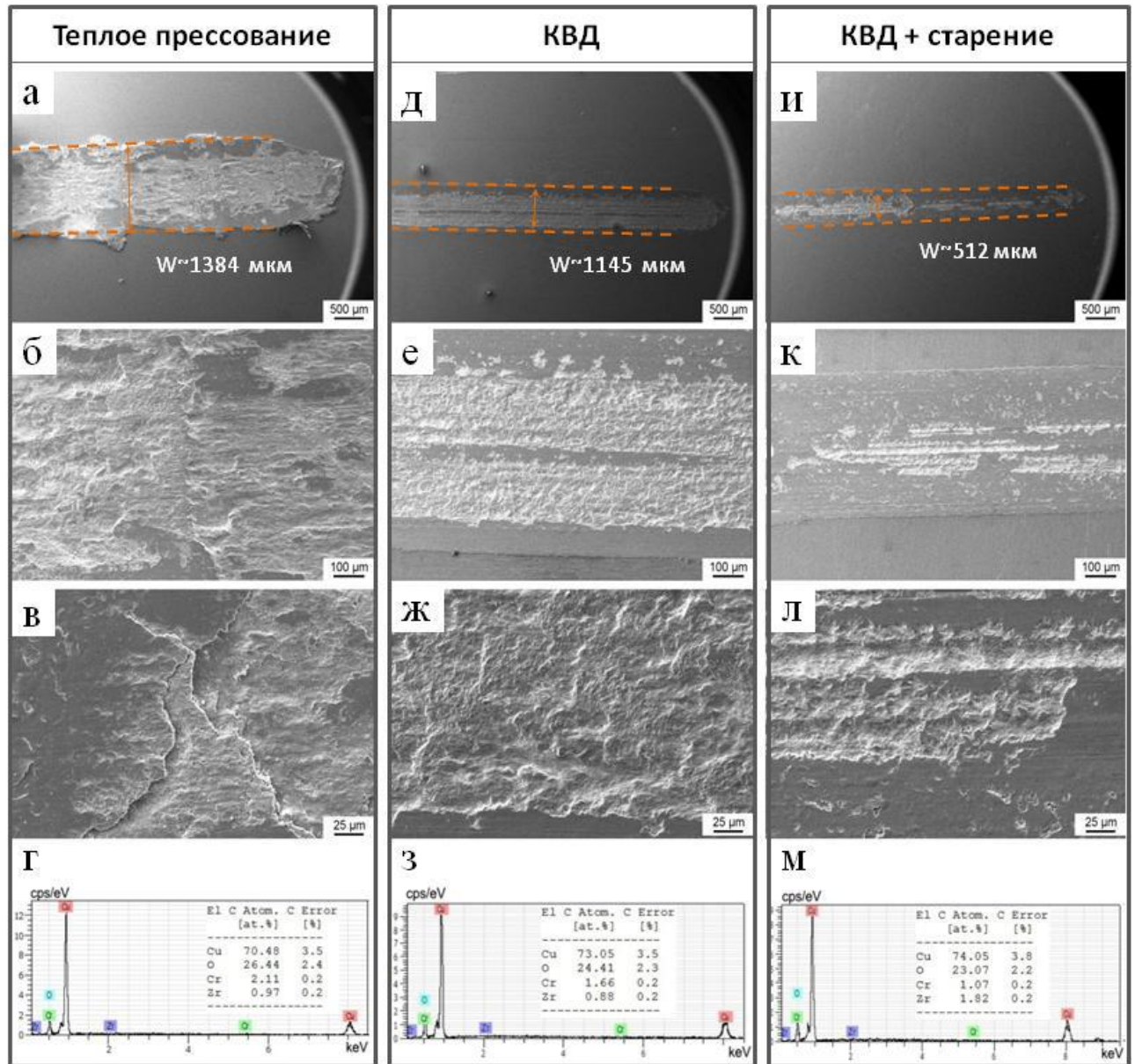


Рисунок 66 - СЭМ изображения и ЭДС анализ дорожек трения образцов сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (а-г), после КВД (д-з), КВД и старения при 450°C (и-м) после трибологических испытаний при нагрузке 10 Н.

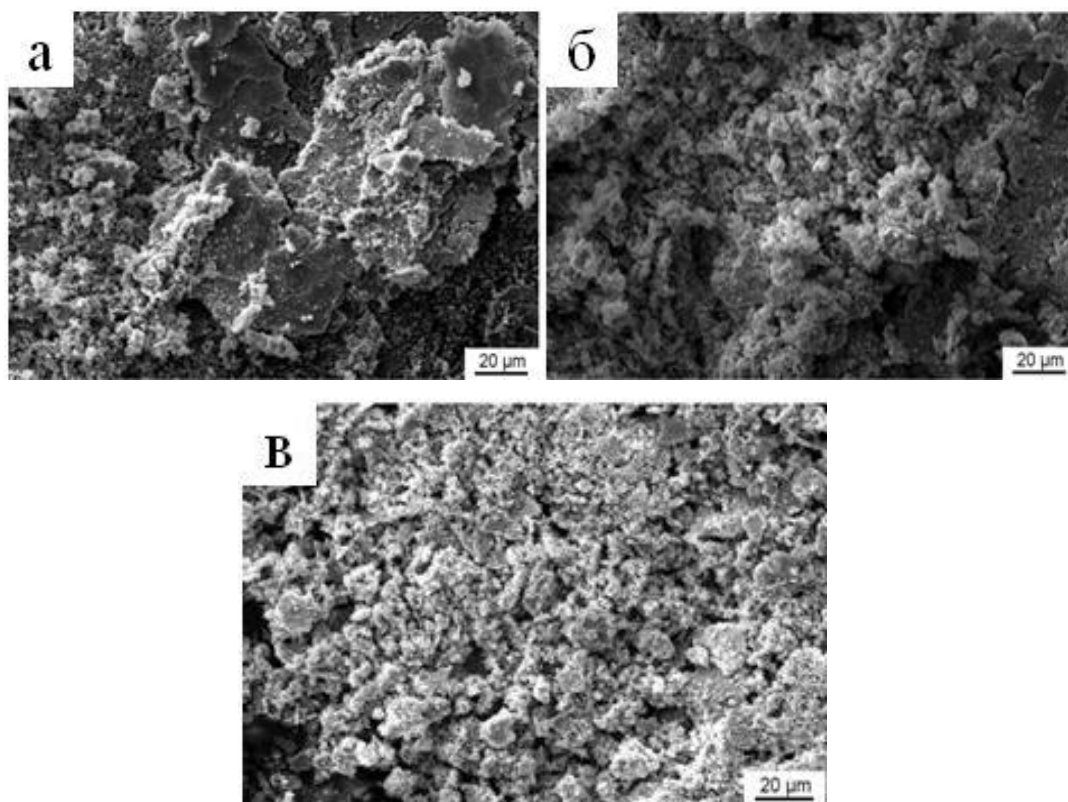


Рисунок 67 - СЭМ изображения продуктов износа образцов сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (а), после КВД (б), КВД и старения при 450°C (в) после трибологических испытаний при нагрузке 10 Н.

В сплаве после КВД (Рисунок 66 д-ж), а также КВД и последующего старения (Рисунок 66 и-м) на поверхности износа видны царапины и относительно глубокие борозды, что свидетельствует об абразивном характере износа, о чем также свидетельствуют мелкодисперсные глобулярные продукты износа (Рисунок 67 б,в).

ЭДС анализ поверхностей износа показал, что во все случаях также присутствует окислительный износ (Рисунок 66 г,з,м), однако его интенсивность практически не изменяется в ходе КВД и последующего старения.

Таким образом, применение КВД и последующего старения позволяет значительно повысить прочность и износостойкость сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr при достаточном уровне электропроводности.

5.2. Усталостная прочность сплава Cu - 0,7% Cr - 0,9% Hf после равноканального углового прессования

Результаты испытания на усталость в условиях повторного растяжения с асимметрией цикла нагружения $R = 0,1$ приведены на рисунке 68. Стрелками указаны образцы, не разрушившиеся после 10^7 циклов нагружения.

Ультрамелкозернистая структура оказывает положительное влияние на предел выносливости сплава. Так, в сплаве после РКУП предел выносливости на базе 10^7 циклов увеличивается со 185 до 310 МПа по сравнению с закаленным состоянием. Последующее старение после РКУП приводит к дополнительному повышению предела долговечности до 375 МПа.

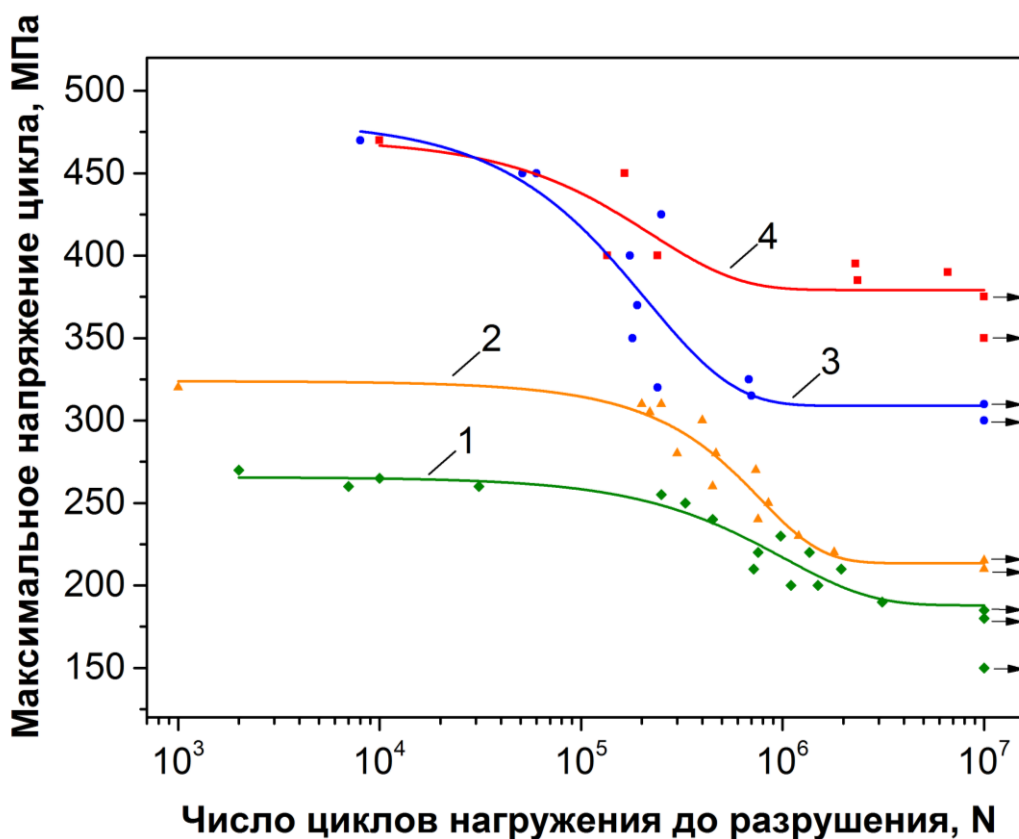


Рисунок 68 - Кривые циклической прочности сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после (1) закалки, (2) закалки и старения при 450°C (3,5 ч), (3) РКУП, (4) РКУП и старения при 450 °C (2,5 ч).

Следует отметить, что в области малых амплитуд напряжения предел выносливости сплава увеличивается с повышением предела текучести при растяжении (Таблица 13). 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.

Таблица 13 - Электропроводность, механические и усталостные 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 °C (3,5 ч)	159	306	35	83 ± 3	215	0,70
РКУП	553	571	10	38 ± 1	310	0,54
РКУП + 450 °C (2,5 ч)	578	605	11	74 ± 2	375	0,62

Подобный эффект циклического разупрочнения в ходе малоцикловых усталостных испытаний был ранее показан в УМЗ сплаве системы Cu-Cr-Zr [51]. В качестве вероятного механизма разупрочнения было предложено взаимодействие 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 сопротивления усталостному разрушению.

На рисунке 69 представлены фрактографические исследования поверхности усталостного разрушения образцов сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. На поверхности макроизлома закаленного образца отчетливо выделяются две зоны: зона усталостного распространения трещины (Рисунок 69 а) и зона статического долома, в которой наблюдается типичный вязкий ямочный механизм разрушения (Рисунок 69 в).

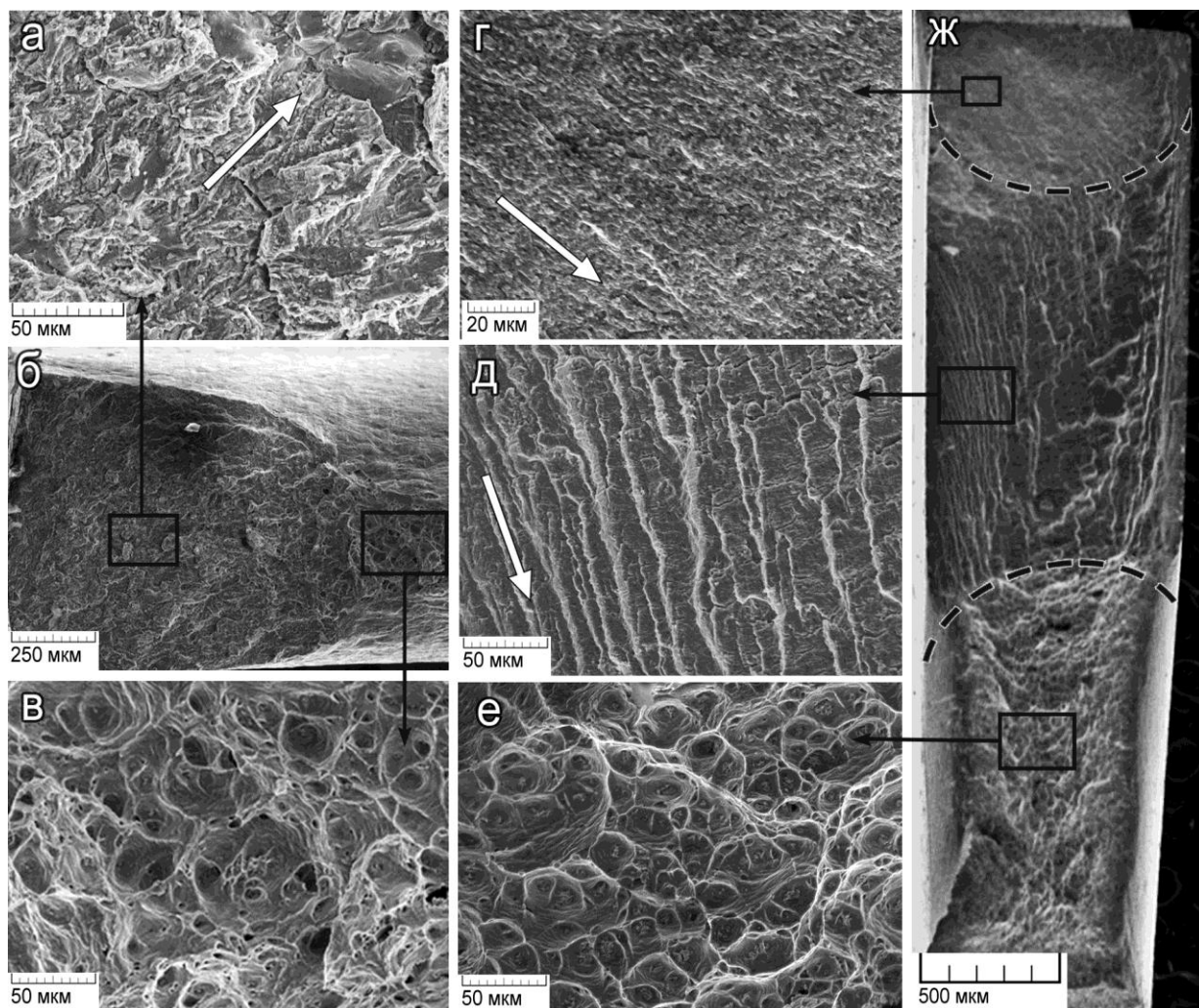


Рисунок 69 - Фрактография усталостного разрушения образцов сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки: напряжение 200 МПа, число циклов до разрушения $N = 1,5 \cdot 10^6$ (а-в) и после РКУП: напряжение 325 МПа, число циклов до разрушения $N = 6,8 \cdot 10^5$ (г-ж). Стрелками указано направление распространения усталостной трещины.

Подобные особенности рельефа усталостного разрушения показаны для образца, подвергнутого закалке и последующему старению, однако в последнем случае поверхность усталостного разрушения менее вязкая и более рельефна, чем у образца только после закалки.

Характер усталостного разрушения образцов сплава $\text{Cu-0,7\%Cr-0,9\%Ni}$ после РКУП сильно отличается от рельефа поверхности разрушения образцов в крупнокристаллическом состоянии. На общей картине усталостной поверхности разрушения, образца, подвергнутого РКУП, выделяются три зоны: зона медленного (начального) распространения трещины (Рисунок 69 г), зона стабильного роста трещины (Рисунок 69 д) и зона статического долома (Рисунок 69 е). Такого четкого деления областей распространения усталостной трещины не наблюдалось у образцов после закалки и закалки со старением.

Причем, общая площадь зоны, связанной с усталостным разрушением больше, чем в случае исходных образцов. В зоне начального роста трещины наблюдается довольно плоский зернистый рельеф поверхности разрушения, который обусловлен ультрамелкозернистой структурой материала после РКУП.

На стадии стабильного распространения трещины разрушение связано с наличием четкого гребенчатого рельефа с бороздками, расположенными поперек направления роста трещины. Наличие подобных бороздок свидетельствует о прерывистом росте усталостной трещины. На этой стадии вдоль бороздок часто наблюдается вторичное микрорастрескивание, которое, очевидно является ведущим механизмом аккомодации напряжений в условиях ограниченной способности дислокационного механизма релаксации.

Поскольку материал после РКУП обладает высокой прочностью, то на усталостном изломе практически отсутствует стадия ускоренного распространения трещины. Когда на стадии стабильного роста трещины ее длина достигает критического размера, происходит статический долом образца.

Дополнительное старение после РКУП не приводит к значительному изменению характера поверхностного рельефа усталостного разрушения. Основным отличием является то, что уже на стадии медленного роста трещины наблюдается многочисленное вторичное растрескивание, а на стадии стабильного распространения усталостной трещины повышается интенсивность вторичного растрескивания вдоль бороздок. Также, у образцов после РКУП и старения зона долома характеризуется более мелкими ямками, что обусловлено наличием большей доли дисперсных частиц.

5.3. Испытания составных водоохлаждаемых электродов с использованием вставки из ультрамелкозернистых сплавов

Схема составного водоохлаждаемого электрода, выбранного для испытания стойкости исследуемых материалов приведена на рисунке 70а. Используемый электрод состоит из оправки (1) и вставки (2).

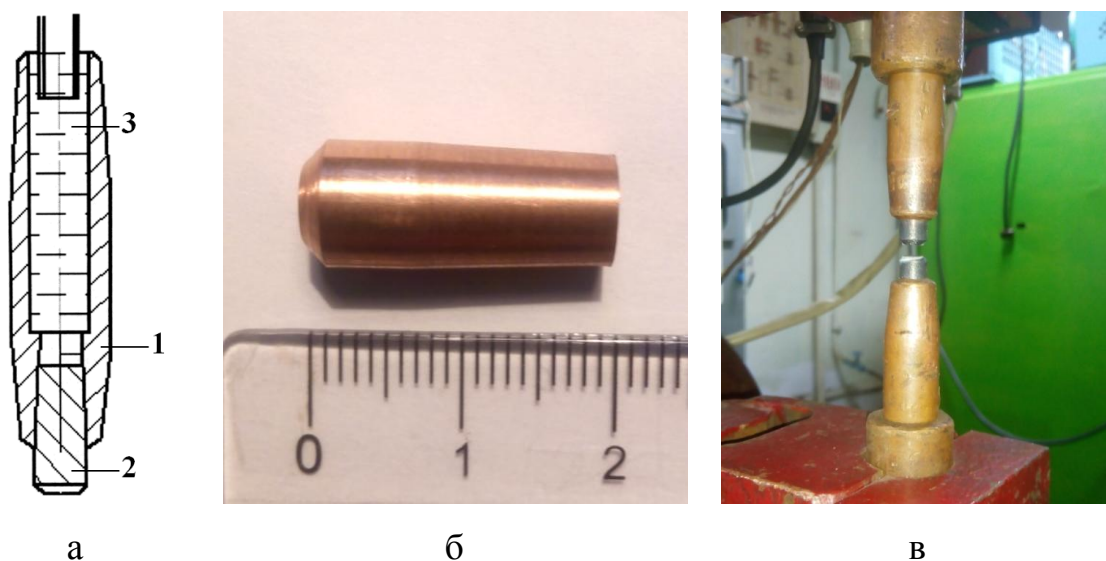


Рисунок 70 - Схема электрода контактной сварки (а), внешний вид вставки (б) и вид электродов в процессе испытания.

Обозначения: 1 – оправка, 2 – вставка, 3 – вода.

Оправка изготовлена из промышленной бронзы марки БрХ. Основную нагрузку в процессе сварки несет вставка, изготовленная из исследуемых материалов (Рисунок 70б). Для каждого исследуемого состояния было изготовлено 2 вставки, которые работали в паре в ходе одного эксперимента (Рисунок 70в). Размер рабочей зоны электрода определяли по отпечатку на цинковой пластине до испытания, после 1000, 2000, 3000 и 4000 циклов сварки. Степень износа приведена как среднее значение площади рабочей зоны нижнего и верхнего электродов, приведенное к площади рабочей зоны электрода до испытания.

На рисунке 71 и в таблице 14 приведены результаты исследования изменения площади рабочей зоны электродов в зависимости от числа циклов сварки. Износ электродов увеличивается с увеличением числа циклов сварки, причем в крупнокристаллическом сплаве это процесс идет интенсивнее. При этом во всем диапазоне исследуемых циклов сварки, износ УМЗ вставки в среднем в 4 раза меньше, чем износ КК вставки.

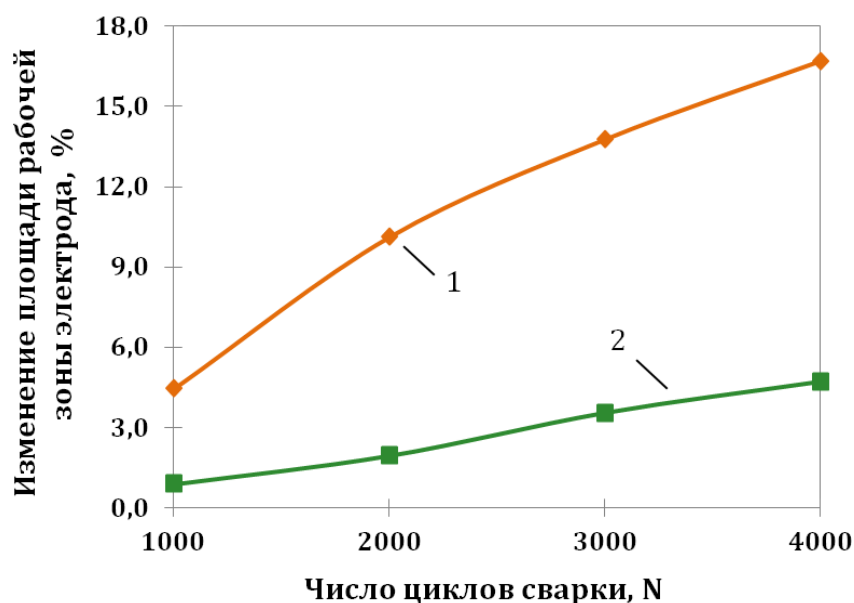


Рисунок 71 – Зависимость относительного увеличения площади рабочей зоны электродов от числа циклов сварки для сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки и старения (1), а также РКУП и старения (2).

Данная зависимость также прослеживается при анализе вида отпечатков электродов на цинковой пластине (Рисунок 72). Отпечаток электрода, изготовленного из сплава Cu-Cr-Hf после РКУП и старения наиболее четкий, после 1000 циклов сварки материал электрода практически не переходит на пластину. При увеличении числа циклов сварки до 4000 рабочие поверхности исследуемых электродов претерпевают значительный износ.

Таблица 14 – Увеличение площади рабочей зоны электродов, изготовленных из сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf.

Обработка	Число циклов сварки, N			
	1000	2000	3000	4000
Закалка + старение при 450 °С (3,5 ч)	4,4 %	10,1 %	13,8 %	16,7 %
РКУП и старение при 450 °С (2,5 ч)	0,9 %	1,9 %	3,5 %	4,7 %

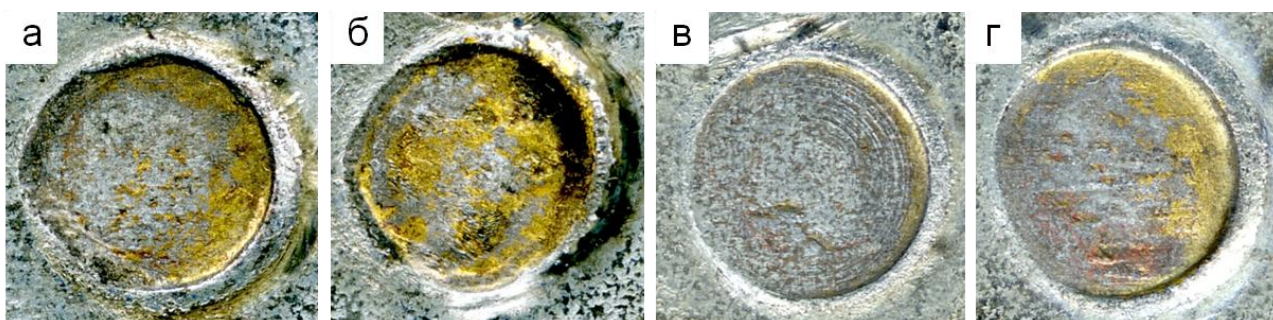


Рисунок 72 - Фотографии отпечатков электродов изготовленных из сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки и старения (а,б), а также РКУП и старения (в,г) после 1000 (а,в) и 4000 (в,г) циклов сварок.

Также было исследовано распределение микротвердости по сечению вставки. Полученные результаты приведены на рисунке 73 (где 0 – рабочая поверхность электрода). В объемах, примыкающих к рабочей части электрода происходит разупрочнение.

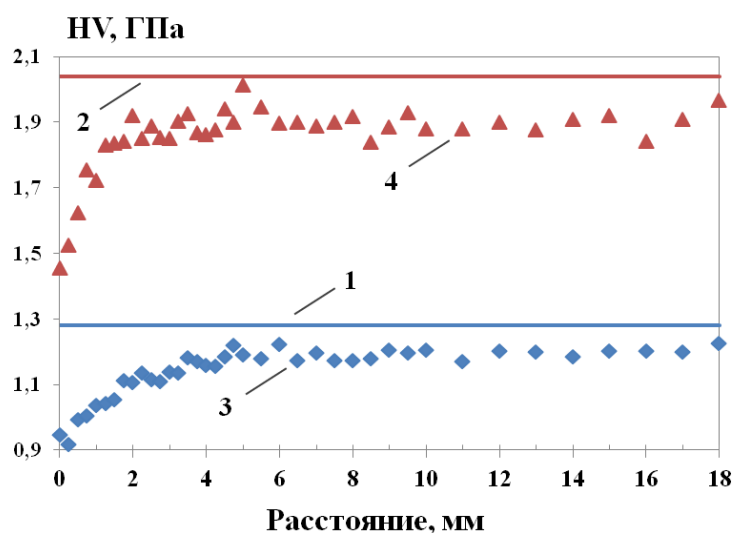


Рисунок 73 - Распределение микротвердости по сечению вставки до испытаний (1, 2) и после 4000 циклов сварок (3, 4) для сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки + старения (1,3), а также РКУП + старения (2,4).

При увеличении расстояния от рабочей зоны до 4 мм для крупнокристаллического сплава и до 2 мм для УМЗ сплава значения микротвердости повышаются и приближаются к исходным значениям.

Было проведено исследование структуры рабочей зоны электродов после 4000 циклов сварки (Рисунок 74).

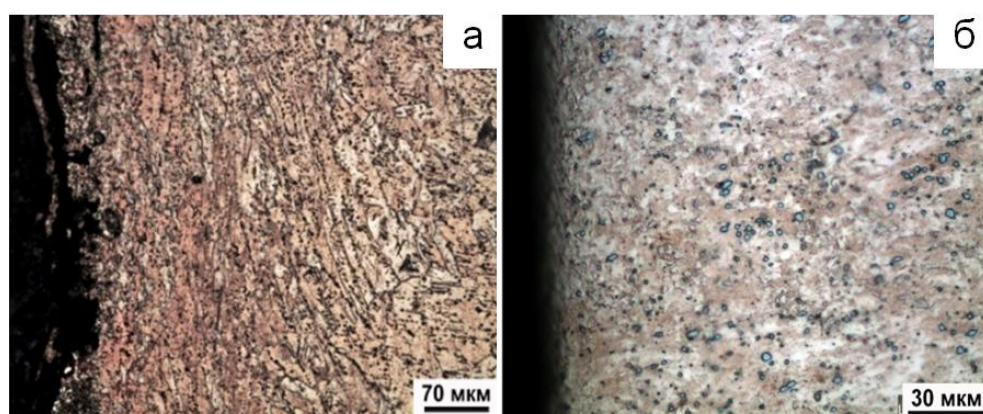


Рисунок 74 – Структура в рабочей зоне электродов, изготовленных из сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки и старения (а), а также РКУП и старения (б) после 4000 циклов сварки.

Износ рабочей поверхности электрода после испытания более существенный в случае крупнокристаллического сплава. Поверхность электрода, изготовленного из исходного сплава сильно повреждена, а зерна в зоне прилегающей к рабочей поверхности приобретают вытянутую форму под действием сжимающих напряжений в процессе сварки. Подобные эффекты не наблюдаются при анализе структуры рабочей зоны электрода, изготовленного из ультрамелкозернистого сплава, поверхность которого более гладкая.

5.4. Выводы по главе 5

В главе 5 проведена оценка эксплуатационных свойств ультрамелкозернистых низколегированных сплавов на основе меди после различных методов интенсивной пластической деформации (ИПД). Основные выводы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Установлено, что КВД сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в состоянии после теплового прессования приводит к растворению избыточных частиц и формированию пересыщенного твердого раствора, что позволяет достигнуть дополнительного упрочнения ($\sigma_B = 861$ МПа) в ходе старения после КВД.

2. Применение КВД и последующего старения позволяет уменьшить зависимость потери массы от приложенной нагрузки и увеличить износостойкость сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в 8,5 раз по сравнению с исходным состоянием.

3. В сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Hf РКУП приводит к повышению предела выносливости со 185 до 310 МПа по сравнению с закаленным состоянием. Старение при температуре 450 °С в течение 2,5 часов после РКУП позволяет дополнительно увеличить предел выносливости до 375 МПа.

4. Применение РКУП и последующего старения позволяет повысить стойкость электродов контактной сварки, изготовленных из сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. Относительное уширение рабочей поверхности электрода уменьшается в 5,3 и 3,5 раз после 2000 и 4000 циклов сварки, соответственно.

ВЫВОДЫ

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 упрочения 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 $\text{Cu}_5\text{Zr}/\text{Cu}_5\text{Hf}$.

2. Показано, что выделяющиеся при старении после КВД частицы $\text{Cu}_5\text{Zr}/\text{Cu}_5\text{Hf}$ 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 Cu_5Hf 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**Список статей в рецензируемых журналах:**

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 ^{63}Ni 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.

Список статей в сборниках:

1. Добаткин, С.В. Повышение механических и эксплуатационных свойств ультрамелкозернистых металлических материалов, полученных интенсивной пластической деформацией / С.В. Добаткин, О.В. Рыбальченко, Н.Р. Бочвар, *Д.В. Шаньгина*, П.Б. Страумал // Сб. научных трудов «Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН – 75 лет», – М.: Интерконтакт Наука, 2013. – С. 569–589.
2. Dobatkin, S.V. Enhanced mechanical and service properties of ultrafinegrained copper-based alloys with Cr, Zr, and Hf additives / S.V. Dobatkin, *D.V. Shangina*, N.R. Bochvar, V.F. Terent'ev, D.V. Prosvirnin, M.N. Putinceva, G. Purcek, H. Yanar, A. Alsarani, G.I. Raab // *International journal "Material science. Non-equilibrium phase transformations"*. – 2017. – No.1 – P. 3–5.

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.

Список основных тезисов конференций:

1. Шаньгина, Д.В. Структура и свойства ультрамелкозернистых Cu–Cr сплавов после сдвига под давлением / Шаньгина Д.В. // Сборник материалов VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико–химия и технология неорганических материалов». ИМЕТ РАН. – Москва.– 2010. – С. 78–80.
2. Шаньгина, Д.В. Структура и свойства нано – и субмикрористаллических Cu–Cr медных сплавов с содержанием хрома 0,75–27 % / Д.В. Шаньгина // Тезисы конференции «66–е Дни науки студентов МИСиС». НИТУ МИСиС. – Москва. – 2011. – С.43.
3. Шаньгина, Д.В. Структура и свойства субмикрористаллических Cu–Zr сплавов после кручения под гидростатическим давлением / Д.В. Шаньгина, Н.Р. Бочвар, С.В. Добаткин // Сборник материалов IV–ой Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2011). ИМЕТ РАН. – Москва. – 2011. – С. 446.
4. Шаньгина, Д.В. Влияние легирования гафнием на термическую стабильность хромистой бронзы после интенсивной пластической деформации / Д.В. Шаньгина // Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико–химия и технология неорганических материалов». ИМЕТ РАН. – Москва. – 2011. – С. 678–880.
5. Dobatkin, S.V. Structure and properties of low – alloy bronze after severe plastic deformation / S.V. Dobatkin, D.V. Shangina, N.R. Bochvar, G.I. Raab // Book of abstracts of 19th International symposium on metastable, amorphous and

nanostructured materials (ISMANAM 2012). NUST "MISIS". – Moscow, Russia.– 2012. – P. 67.

6. 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 // Abstracts of the seventh International symposium on ultrafine grained materials. 141–st Annual TMS meeting. – Orlando, USA. – 2012. – P. 561.

7. Шаньгина, Д.В. Структура, текстура и свойства медных сплавов, легированных хромом и гафнием, после равноканального углового прессования / *Д.В. Шаньгина*, Ю.М. Максименкова, Н.Р. Бочвар, Г.И. Рааб, Н.Ю. Табачкова, А.Ю. Виноградов, В. Скротцки, С. В. Добаткин // Сборник материалов V–ой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2013». ИМЕТ РАН. – Москва. – 2013. – С. 300–302.

8. Шаньгина, Д.В. Кинетика старения субмикроструктурных низколегированных бронз после равноканального углового прессования / *Д.В. Шаньгина*, Н.Ю. Мартыненко, Е.Н. Панова, Н.Р. Бочвар, Г.И. Рааб, С.В. Добаткин // Тезисы VII–ой Евразийской научно–практической конференции «Прочность неоднородных структур». НИТУ «МИСиС». – Москва. – 2014. – С. 93.

9. Shangina, D.V. The effect of chromium content on the structure and properties of ultrafine–grained Cu–Cr alloys / *D.V. Shangina*, E. Dodony, N.R. Bochvar, N.U. Tabachkova, J. Gubicza, S.V. Dobatkin // Book of abstracts of the 6th International conference on nanomaterials by severe plastic deformation. – Metz, France. – 2014. – P. 430.

10. Dobatkin, S.V. Nano– and submicrocrystalline Cu–based alloys with Cr, Zr and Hf: structure, mechanical behaviour and electrical conductivity / S.V. Dobatkin, *D.V. Shangina*, N.R. Bochvar, P.B. Straumal // Book of abstracts of XII International conference on nanostructured materials. MSU. – Moscow. –2014. – P. 409.

11. Шаньгина, Д.В. Влияние сдвига под давлением на структуру, прочность, износостойкость и электропроводность сплава Cu–Cr–Zr / *Д.В. Шаньгина* //

Сборник материалов XIII Российской ежегодной конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико– химия и технология неорганических материалов». ИМЕТ РАН. – Москва. – 2016. – С. 384 – 386.

12. Шаньгина, Д.В. Механические и эксплуатационные свойства ультрамелкозернистых бронз, легированных Cr, Zr и Hf / *Д.В. Шаньгина*, В.Ф. Терентьев, Д.В. Просвирнин, Н.Р. Бочвар, Г.И. Рааб, Г. Пурчек, С.В. Добаткин // Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. ИМЕТ РАН. – Москва. – 2016.– С. 307 – 308.

13. Shangina, D. Effect of ultrafine–grained formation and subsequent aging on structural, mechanical and tribological properties of Cu–Cr–Zr alloy / *D. Shangina*, N. Bochvar, G. Purcek, H. Yanar, S. Dobatkin // European congress and exhibition on advanced materials and processes. Thessaloniki, Greece. – 2017. – Abstract № B4–O–THU–AM2.

14. Шаньгина, Д.В. Исследование механических и эксплуатационных свойств сплава Cu–Cr–Hf после равноканального углового прессования / *Д.В. Шаньгина* // Сборник трудов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико–химия и технология неорганических материалов». ИМЕТ РАН. – Москва. – 2017. – С. 496 – 498.

15. Добаткин, С.В. Ультрамелкозернистые медные сплавы с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами / С.В. Добаткин, *Д.В. Шаньгина*, Н.Р. Бочвар // Сборник материалов VII–ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» . ИМЕТ РАН. – Москва. – 2017. – С. 320–321.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Осинцев, О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М: Машиностроение, 2004. –336 с.
- [2] Николаев, А.К. Сплавы для электродов контактной сварки / А.К. Николаев, В.М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1978. – 96 с.
- [3] Pang, J.C. Fatigue strengths of Cu–Be alloy with high tensile strengths / J.C. Pang, Q.Q. Duan, S.D. Wu, S.X. Li and Z.F. Zhang // Scripta Materialia. – 2010. – V.63. – P. 1085–1088.
- [4] Николаев, А.К. Медь и жаропрочные медные сплавы: энцикл. терминолог. слов.: фундаментальный справ. / А.К. Николаев, С.А. Костин. – М.: ДПК Пресс, 2012. – 715 с.
- [5] Николаев, А.К. Хромовые бронзы / А.К. Николаев, А.И. Новиков, В.М. Розенберг. – М: Металлургия, 1983. – 175 с.
- [6] Розенберг, В.М. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди: Справочник / В.М. Розенберг, В.Т. Дзудев. – М.: Металлургия, 1989. – 326 с.
- [7] Nagata, K. Aging and reversion phenomena of Cu–Cr alloys / K. Nagata, S. Nishikawa // Reports of the Institute of Industrial Science, University of Tokyo. – 1975. – V. 24. – P. 115–168.
- [8] Равич, И.Г. Влияние исходного фазового и структурного состояния на первичную рекристаллизацию хромистой бронзы / И.Г. Равич, В.М. Розенберг, В.А. Казаковцева // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – №5. – С. 160–165.
- [9] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3–х т. Том 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
- [10] Chbihi, A. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper / A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette // Acta Materialia. – 2012. – V. 60. – I. 11. – P. 4575–4585.
- [11] Hatakeyama, M. 3D–AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu–Cr–Zr alloy / M. Hatakeyama, T. Toyama, J. Yang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, M. Eldrup, B.N. Singh // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 386–388. – P. 852–855.

- [12] Утяшев, Ф.З. Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов / Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб. – Уфа: Гилем, НИК Башк. энцикл., 2013. – 376 с.
- [13] Valiev, R.Z. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications / R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. – John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 456 p.
- [14] Бриджмен, П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П.В. Бриджмен. – М: ИЛ, 1955. – 444 с.
- [15] Смирнова, Н.А. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / В.И. Левит, В.И. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т.61. – С. 1170–1177.
- [16] Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
- [17] Zhilyaev, A.P. Using high–pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon // Progress in Materials Science. – 2008. – V.53. – I.6. – P. 893–979.
- [18] Valiev, R.Z. Producing bulk ultrafine–grained materials by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, Y.Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2006. – V. 58. – P. 33–39.
- [19] Tian, Y.Z. Formation of nanostructure and abnormal annealing behavior of a Cu–Ag–Zr alloy processed by high–pressure torsion / Y.Z. Tian, J. Freudenberger, R. Pippan, Z.F. Zhang // Materials Science and Engineering A. – 2013. – V. 568. – P. 184–194.
- [20] Zhilyaev, A.P. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high–pressure torsion / A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.K. Kim, M.D. Baro, J.A. Szpunar, T.G. Langdon // Acta Materialia. – 2003. – V.51. – I.3. – P. 753–765.

- [21] Zhilyaev, A.P. Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion / A.P. Zhilyaev, K. Oh-Ishi, T.G. Langdon, T.R. McNelley // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – V. 410–411. – P. 277–280.
- [22] Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев. – Минск: Наука и техника, 1994. – 231 с.
- [23] Valiev, R.Z. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure / R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev // *Materials Science and Engineering A*. – 1991. – V.137. – P. 35 – 40.
- [24] Valiev, R.Z. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov // *Materials Science and Engineering A*. – 1993. – V.168. – P. 141–148.
- [25] Farkhutdinov, K.G. Submicrocrystalline 18-10 stainless steel: formation, mechanical and corrosion properties / K.G. Farkhutdinov, R.G. Zaripova, N.A. Breikina // *Materials Science and Engineering A*. – 1994. – V.174. – I. 2. – P.217–223.
- [26] Iwahashi, Y. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials / Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon // *Scripta Materialia*. – 1996. – V.35. – I. 2. – P. 143–146.
- [27] Valiev, R.Z. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2006. – V.51. – P. 881–981.
- [28] Валиев, Р.З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации / Р.З. Валиев // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Т.1. – № 1–2. – С. 208–216.
- [29] Azushima, A. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals / A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida // *CIRP Annals*. – 2008. – V. 57. – I. 2. – P. 716–73.

- [30] Jiang, H. Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu / H. Jiang, Y.T. Zhu, D.P. Butt, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe // *Materials Science and Engineering A*. – 2000. – V. 290. – P. 128–138.
- [31] Islamgaliev, R.K. Thermal stability of submicron grained copper and nickel / R.K. Islamgaliev, F. Chmelik, R. Kuzel // *Materials Science and Engineering A*. – 1997. – V. 237. – I. 1. – P. 43–51.
- [32] Alexandrov, I.V. Nanostructure formation in copper subjected to high pressure torsion / I.V. Alexandrov, A.A. Dubravina, H.S. Kim // *Defect and diffusion forum*. – 2002. – V. 208–209. – P. 229–232.
- [33] Ito, Y. Microstructural evolution in pure aluminum processed by high-pressure torsion / Y. Ito, Z. Horita // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – V. 503. – I. 1–2. – P. 32–36.
- [34] Lugo, N. Microstructures and mechanical properties of pure copper deformed severely by equal-channel angular pressing and high pressure torsion / N. Lugo, N. Llorca, J.M. Cabrera, Z. Horita // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – V. 477. – P. 366–371.
- [35] Kilmametov, A.R. Microstructure evolution in copper under severe plastic deformation detected by in situ X-ray diffraction using monochromatic synchrotron light / A.R. Kilmametov, G. Vaughan, A.R. Yavari, A. LeMoulec, W.J. Botta, R.Z. Valiev // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – V. 503. – P. 128–138.
- [36] Добаткин, С.В. Сравнительный анализ структуры и свойств бескислородной меди после различных способов интенсивной пластической деформации / С.В. Добаткин, Г.А. Салищев, А.А. Кузнецов, А.В. Решетов, А.С. Сынков, Т.Н. Конькова // *Физика и техника высоких давлений*. – 2006. – Т.16. – №4. – С. 23–36.
- [37] Dalla Torre, F.H. Recent progress on the study of the microstructure and mechanical properties of ECAE copper / F.H. Dalla Torre, A.Z. Gazder, E.V. Pereloma, C.H.J. Davis // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42. – I. 21. – P. 9097–9111.

- [38] Huang, C.X. Microstructural characterizations of Cu processed by ECAP from 4 to 24 Passes / C.X. Huang, H.J. Yang, S.D. Wu, Z.F. Zhang // *Materials Science Forum*. – 2008. – V. 584–586. – P. 333–337.
- [39] Корзникова, Е.А. Калориметрические исследования меди подвергнутой деформации кручением на наковальнях Бриджмена / Е.А. Корзникова // *Письма о материалах*. – 2012. – Т.2. – С. 67–70.
- [40] Cao, W.Q. Stored energy, vacancies and thermal stability of ultra-fine grained copper / W.Q. Cao, C.F. Gu, E.V. Pereloma, C.H.J. Davies // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – V. 492. – I. 1–2. – P. 74–79.
- [41] Kuzel, R. In-situ x-ray diffraction study of thermal stability of Cu and Cu-Zr samples processed by ECAP / R. Kuzel, Z. Matej, M. Janecek // *Materials Science Forum*. – 2013. – V. 753. – P. 279–284.
- [42] Хомская, И.В. Исследование структуры, физико-механических свойств и термической стабильности наноструктурированных меди и бронзы, полученных методом ДКУП / И.В. Хомская, В.И. Зельдович, А.В. Макаров, А.Э. Хейфец, Н.Ю. Фролова, Е.В. Шорохов // *Письма о материалах*. – 2013. – Т.3. – С. 150–154.
- [43] Зельдович, В.И. Механические свойства и структура хромоциркониевой бронзы после динамического канально-углового прессования и последующего старения / В.И. Зельдович, С.В. Добаткин, Н.Ю. Фролова, И.В. Хомская, А.Э. Хейфец, Е.В. Шорохов, П.А. Насонов // *Физика металлов и металловедение*. – 2016. – Т. 117. – №1. – С.79–87.
- [44] Шорохов, Е.В. Способ динамической обработки материалов / Е.В. Шорохов, И.Н. Жгилев, Р.З. Валиев. – Патент № 2283717.РФ, *Бюллетень изобретений*. – 2006. – № 26. – С. 64.
- [45] Хомская, И.В. Получение субмикроструктурных и нанокристаллических структур в меди при высокоскоростном деформировании / И.В. Хомская, Е.В. Шорохов, В.И. Зельдович и др. // *Перспективные материалы*. – 2011. – №12. – С. 559–564.

- [46] Abib, K. Thermal stability of Cu–Cr–Zr alloy processed by equal–channel angular pressing / K. Abib, H. Azzeddine, K. Tirsatine, T. Baudin, A.L. Helbert, F. Brisset, B. Alili, D. Bradai // *Materials Characterization*. – 2016. – V. 118. – P. 527–534.
- [47] Wongsangam, J. Microstructural evolution and grain refinement in a Cu–Zr alloy processed by high–pressure torsion / J. Wongsangam, T.G. Langdon // *Materials Science Forum*. – 2014. – V. 783–786. – P. 2635–2640.
- [48] Wongsangam, J. Microstructural evolution and mechanical properties of a Cu–Zr alloy processed by high–pressure torsion / J. Wongsangam, M. Kawasaki, Y. Zhao, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – V.528. – I.25–26. – P. 7715–7722.
- [49] Wongsangam, J. A comparison of microstructures and mechanical properties in a Cu–Zr alloy processed using different SPD techniques / J. Wongsangam, M. Kawasaki, T.G. Langdon // *Journal of Materials Science*. – 2013. – V. 48. – P. 4653–4660.
- [50] Abib, K. On the microstructure and texture of Cu–Cr–Zr alloy after severe plastic deformation by ECAP / K. Abib, J.A.M. Balanos, B. Alili, D. Bradai // *Materials Characterization*. – 2016. – V. 112. – P. 252–258.
- [51] Vinogradov, A. Structure and properties of ultra–fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal–channel angular pressing / A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov // *Acta Materialia*. – 2002. – V.50. – P. 1639–1651.
- [52] Saito, Y. Novel ultra–high straining process for bulk materials – development of the accumulative roll–bonding (ARB) process / Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai // *Acta Materialia*. – 1999. – V. 47. – P. 579–583.
- [53] Tsuji, N. ARB (Accumulative Roll–Bonding) and other new techniques to produce bulk ultrafine grained materials / N. Tsuji, Y. Saito, S.H. Lee, Y. Minamino // *Adv. Eng. Mater.* – 2003. – V. 5. – I. 5. – P. 338–344.
- [54] Saito, Y. Ultra–fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll–bonding (ARB) process / Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, H.G. Hong // *Scripta Materialia*. – 1998. – V. 39. – I. 9. – P. 1221–1227.

- [55] Kitagawa, K. Structure and mechanical properties of severely deformed Cu–Cr–Zr alloys produced by accumulative roll–bonding process / K. Kitagawa, T. Akita, K. Kita, M. Gotoh, N. Takata, N. Tsuji // *Materials Science Forum*. – 2008. – V. 584–586. – P. 791–796.
- [56] Korneva, A. Phase transformations in a Cu–Cr alloy induced by high pressure torsion / A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, R. Chulist, P. Straumal, P. Zieba // *Materials Characterization*. – 2016. – V. 114. – P. 151–156.
- [57] Straumal, B.B. Phase transitions during high pressure torsion of Cu–Co alloys / B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P. Zieba, A. Korneva, D.A. Molodov // *Materials Letters*. – 2014. – V. 118. – P. 111–114.
- [58] Straumal, B.B. Phase transitions in Cu–based alloys under high pressure torsion / B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A. Korneva, A.A. Mazilkin, P.B. Straumal, P. Zieba, B. Baretzky // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 707. – P. 20–26.
- [59] Мелёхин, Н.В. Влияние равноканально–углового прессования на процесс выделения частиц в сплаве Cu–Cr–Zr / Н.В. Мелёхин, В.Н. Чувильдеев // *Физика твёрдого тела, Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского* – 2011. – №5. – С. 55–61.
- [60] Shakhova, I. Effects of initial microstructure and deformation method on grain refinement in a Cu–Cr–Zr alloy / I. Shakhova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Materials Science Forum*. – 2016. – V. 838–839. – P. 308–313.
- [61] Салищев, Г.А. Формирование субмикроструктурной структуры в титане при пластической деформации и ее влияние на механические свойства / Г.А. Салищев, О.Р. Валиахметов, Р.М. Галеев, С.П. Малышева // *Металлы*. – 1996. – № 4. – С. 86–91.
- [62] Mishnev, R. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu–Cr–Zr alloy / R. Mishnev, I. Shakhova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – V. 629. – P. 29–40.

- [63] Hall, E.O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results / E.O. Hall // Proceedings of the Physical Society London. – 1951. – V. B64. – P. 747 – 753.
- [64] Petch, N.J. The cleavage strength of polycrystals / N.J. Petch // Journal of the Iron and Steel Institute. – 1953. – V. 174. – P. 25 – 28.
- [65] Pande, C.S. Nanomechanics of Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials / C.S. Pande, K.P. Cooper // Progress in Materials Science. – 2009. – V.54. – P. 689 – 706.
- [66] Louchet, F. Hall–Petch law revisited in terms of collective dislocation dynamics / F. Louchet, J. Weiss, T. Richeton // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97. – art.№75504.
- [67] Shih, M.H. Microstructure and flow stress of copper deformed to large plastic strains / M.H. Shih, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang // Scripta Materialia. – 2001. – V. 45. – I. 7. – P. 793–799.
- [68] Wang, Y.M. Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper / Y.M. Wang, E. Ma // Applied Physics Letters. – 2003. – V.83. – I. 15. – art.№ 3165.
- [69] Janecek, M. Mechanical properties and microstructure development of ultrafinegrained Cu processed by ECAP / M. Janecek, J. Cizek, M. Dopita, R. Kral, O. Srba // Materials Science Forum. – 2008. – V. 584–586. – P. 440–445.
- [70] Vinogradov, A. Atomic force microscopic study on surface morphology of ultra-fine grained materials after tensile testing / A. Vinogradov, S. Hashimoto, V. Patlan, K. Kitagawa // Materials Science and Engineering A. – 2001. – V. 319–321. – P. 862–866.
- [71] Haouaoui, M. Microstructure evolution and mechanical behavior of bulk copper obtained by consolidation of micro- and nanopowders using equal-channel angular extrusion / M. Haouaoui, I. Karaman, K.T. Harwig, H.J. Maier // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – V. 35. – I. 9. – P. 2935–2949.

- [72] Wang, J.T. Heterogeneity and anisotropy in microstructure and mechanical properties of pure copper processed by equal channel angular pressing / J.T. Wang, Z.Z. Du, F. Kang, G. Chen // *Materials Science Forum.* – 2006. – V. 503–504. – P. 663–668.
- [73] Krishnaiah, A. Microstructure and mechanical properties resulting from cold rolling of equal channel angular extruded commercial purity copper / A. Krishnaiah, U. Chakkingal, P. Venugopal // *Materials Science Forum.* – 2006. – V. 503–504. – P. 733–738.
- [74] Maier, H.J. Cyclic stress–strain response of ultrafine grained copper / H.J. Maier, P. Gabor, N. Gupta, I. Karaman, M. Haouaoui // *International Journal of Fatigue.* – 2006. – V. 28. – I. 3. – P. 243–250.
- [75] Wang, Y. High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma // *Nature.* – 2002. – V. 419. – P. 912–915.
- [76] Shanmugasundaram, T. High strength bulk nanostructured 2219 Al alloy produced by high energy ball milling and hot pressing / T. Shanmugasundaram, V. Subramanya Sarma, B.S. Murty, M. Heilmaier // *Materials Science Forum.* – 2008. – V. 584–586. – P. 97–101.
- [77] Shanmugasundaram, T. Development of ultrafine grained high strength Al–Cu alloy by cryorolling / T. Shanmugasundaram, B.S. Murty, V. Subramanya Sarma // *Scripta Materialia.* – 2006. – V.54. – I. 12. – P. 2013–2017.
- [78] Niranjani, V.L. Development of high strength Al–Mg–Si AA6061 alloy through cold rolling and ageing / V.L. Niranjani, K.C. Hari Kumar, V. Subramanya Sarma // *Materials Science and Engineering A.* – 2009. – V. 515. – P.169–174.
- [79] Zhao, W.S. High density nano–scale twins in Cu induced by dynamic plastic deformation / W.S. Zhao, N.R. Tao, J.Y. Guo, Q.H. Lu, K. Lu // *Scripta Materialia.* – 2005. – V.53. – I. 6. – P. 745–749.
- [80] Subramanya Sarma, V. Microstructure and mechanical properties of ultra fine grained Cu–Zn and Cu–Al alloys produced by cryorolling and annealing / V.

- Subramanya Sarma, K. Sivaprasad, D. Sturm, M. Heilmaier // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – V. 489. – P. 253–258.
- [81] Lu, L. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper / L. Lu, Y.F. Shen, X.H. Chen, L.H. Qian, K. Lu // *Science*. – 2004. – V. 304. – I. 5669. – P. 422–426.
- [82] Valiev, R.Z. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe // *Journal of Materials Research*. – 2002. – V. 17. – I. 1. – P. 5–8.
- [83] Valiev, R.Z. Paradoxes of Severe Plastic Deformation / R.Z. Valiev // *Advanced Engineering Materials*. – 2003. – V. 5. – I. 5. – P. 296–300.
- [84] Zhao, Y.H. Tougher ultrafine grain Cu via high-angle grain boundaries and low dislocation density / Y.H. Zhao, J.F. Bingert, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, R.Z. Valiev, Z. Horita, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – art. №081903.
- [85] Vinogradov, A. Effect of strain path on structure and mechanical behavior of ultrafine grain Cu–Cr alloy produced by equal-channel angular pressing / A. Vinogradov, T. Ishida, K. Kitagawa, V.I. Kopylov // *Acta Materialia*. – 2005. – V. 53. – P. 2181–2192.
- [86] Takata, N. Increasing the ductility of ultrafine-grained copper alloy by introducing fine precipitates / N. Takata, Y. Ohtake, K. Kita, K. Kitagawa, N. Tsuji // *Scripta Materialia*. – 2009. – V. 60. – P. 590–593.
- [87] Sitarama Raju, K. High strength and ductile ultrafine-grained Cu–Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution / K. Sitarama Raju, V. Subramanya Sarma, A. Kauffmann, Z. Hegedus, J. Gubicza, M. Peterlechner, J. Freudenberger, G. Wilde // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – I. 1. – P. 228–238.
- [88] Valdes Leon, K. Optimisation of strength and ductility of Cu–Cr–Zr by combining severe plastic deformation and precipitation / K. Valdes Leon, M.A. Munoz–Morris, D.G. Morris // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – V. 536. – P. 181–189.

- [89] Saray, O. Biaxial deformation behavior and formability of precipitation hardened ultra-fine grained (UFG) Cu–Cr–Zr alloy / O. Saray // *Materials Science and Engineering A*. – 2016. – V. 656. – P. 120–129.
- [90] Vinogradov, A. On the effect of deformation mode on fatigue: simple shear vs. pure shear / A. Vinogradov, S. Yasuoka, S. Hashimoto // *Materials Science Forum*. – 2008. – V. 584–586. – P. 797–802.
- [91] Kunz, L. Fatigue strength, microstructural stability and strain localization in ultrafine-grained copper / L. Kunz, P. Lukáš, M. Svoboda // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – V. 424. – I. 1–2. – P. 97–104.
- [92] Agnew, S.R. Overview of fatigue performance of Cu processed by severe plastic deformation / S.R. Agnew, A. Vinogradov, S. Hashimoto, J.R. Weertman // *Journal of Electronic Materials*. – 1999. – V. 28. – P. 1038 – 1044.
- [93] Vinogradov, A. Multiscale phenomena in fatigue of ultra-fine grain materials – an overview / A. Vinogradov, S. Hashimoto // *Materials Transactions JIM*. – 2001. – V. 42. – P. 74–84.
- [94] Mughrabi, H. Cyclic deformation and fatigue properties of ultrafine grain size materials: current status and some criteria for improvement of the fatigue resistance / H. Mughrabi, H.W. Hoppel in *Structure and mechanical properties of nanophase materials–theory and computer simulation vs experiment* edited by D.Farkas. – MRS, 2001. – 634 p.
- [95] Murphy, M.C. The engineering fatigue properties of wrought copper / M.C. Murphy // *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. – 1981. – V. 4. I. 3. – P. 199–234.
- [96] Gadalla, A.A. The fatigue of copper– chromium alloy / A.A. Gadalla, V. Gerold // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. – 1980. – V. 18. – P. 383–386.
- [97] Leedy, K.D. Fatigue behavior of copper and selected copper alloys for high heat flux applications / K.D. Leedy, J.F. Stubbins, B.N. Singh, F.A. Garner // *Journal of Nuclear Materials*. – 1996. – V. 233 – 237. – P. 547–552.

- [98] Xu, C.Z. Microstructure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr alloy prepared by equal-channel angular pressing / C.Z. Xu, Q.J. Wang, M.S. Zheng, J.W. Zhu, J.D. Li, M.Q. Huang, Q.M. Jia, Z.Z. Du // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – V. 459. – P. 303–308.
- [99] Korn, M. Bimodal grain size distributions in UFG materials produced by SPD – their evolution and effect on the fatigue and monotonic strength properties / M. Korn, R. Lapovok, A. Bohner, H.W. Hoppel, H. Mughrabi // *Kovove materialy*. – 2011. – V.49. – P.51–63.
- [100] Rabkin, I. Correlation between the nanomechanical properties and microstructure of ultrafine-grained copper produced by equal channel angular pressing / I. Rabkin, M.K. Gutman // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – V. 396. – P. 11–21.
- [101] Molodova, X. On the thermal stability of ECAP deformed fcc metals / X. Molodova, G. Gottstein, R.J. Hellmig // *Materials Science Forum*. – 2007. – V. 558–559. – P. 259–264.
- [102] Kunz, L. Stability of microstructure of ultrafine-grained copper under fatigue and thermal exposition / L. Kunz, P. Lukas, L. Pantelejev, O. Man // *Strain*. – 2011. – V. 47. – I. 6. – P. 476 – 482.
- [103] Islamgaliev, R.K. The determination of the grain boundary width of ultrafine grained copper and nickel from electrical resistivity measurements / R.K. Islamgaliev, K. Pekala, M. Pekala, R.Z. Valiev // *Physica Status Solidi A*. – 1997. – V. 162. – I. 2. – P. 559–566.
- [104] Islamgaliev, R.K. Grain boundary influence on the electrical resistance of submicron grained copper / R.K. Islamgaliev, N.A. Akhmadeev, R.R. Mulyukov, R.Z. Valiev // *Physica Status Solidi A*. – 1990. – V. 118. – I.1. – P. K27–K29.
- [105] Murashkin, M.Yu. Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity / M.Yu. Murashkin, I. Sabirov, X. Sauvage, R.Z. Valiev // *Journal of Materials Science*. – 2016. – V. 51. – I. 1. – P. 33–49.

- [106] Islamgaliev, R.K. Nanostructured Cu–Cr alloy with high strength and electrical conductivity / R.K. Islamgaliev, K.M. Nesterov, J. Bourgon, Y. Champion, R.Z. Valiev // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V.115. – art. № 194301.
- [107] Wei, K.X. Microstructure and properties of ultra–fine grained Cu–0.73 Cr alloy after high pressure torsion / K.X. Wei, W. Wei, I.V. Alexandrov, Q.B. Du, J. Hu // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 391–392. – P. 385–389.
- [108] Lee, S. Strengthening of Cu–Ni–Si alloy using high–pressure torsion and aging / S. Lee, H. Matsunaga, X. Sauvage, Z. Horita // *Materials Characterization*. – 2014. – V. 90. – P. 62–70.
- [109] Purcek, G. Effect of precipitation on mechanical and wear properties of ultrafine–grained Cu–Cr–Zr alloy / G. Purcek, H. Yanar, O. Saray, I. Karaman, H.J. Maier // *Wear*. – 2014. – V. 311. – P. 149–158.
- [110] Liang, N. A multiscale architected CuCrZr alloy with high strength, electrical conductivity and thermal stability / N. Liang, J. Liu, S. Lin, Y. Wang, J.T. Wang, Y. Zhao, Y. Zhu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 735. – P. 1389–1394.
- [111] Исламгалиев, Р.К. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu–Cr, подвергнутого интенсивной пластической деформации / Р.К. Исламгалиев, К.М. Нестеров, Р.З. Валиев // *Физика металлов и металловедение*. – 2015. – Т.116. – №2. – С. 219–228.
- [112] Нестеров, К.М. Прочность и электропроводность ультрамелкозернистого медного сплава системы Cu–Cr / К.М. Нестеров, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев // *Вестник УГАТУ Машиностроение*. – 2012. – Т. 16. – № 8 (53). – С. 110–117.
- [113] Miyamoto, H. Corrosion of ultra–fine grained copper fabricated by equal–channel angular pressing / H. Miyamoto, K. Harada, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50. – I. 5. – P. 1215–1220.
- [114] Vinogradov, A. On the corrosion behaviour of ultra–fine grain copper / A. Vinogradov, T. Mimaki, S. Hashimoto, R. Valiev // *Scripta Materialia*. – 1999. – V. 41. – I. 3. – P. 319–326.

- [115] Dvorak, J. Microstructure stability and creep behaviour of a Cu–0.2wt.%Zr alloy processed by equal–channel angular pressing / J. Dvorak, P.Kral, M. Kvapilova, M. Svoboda, V. Sklenicka // *Materials Science Forum*. – 2011. – V. 667–669. – P. 821–826.
- [116] Dvorak, J. The effect of high hydrostatic pressure on creep behavior of pure Al and a Cu–0.2wt%Zr alloy processed by equal–channel angular pressing / J. Dvorak, V. Sklenicka, V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, P. Kral, M. Kvapilova, M. Svoboda // *Materials Science and Engineering A*. – 2013. – V. 584. – P. 103–113.
- [117] Gao, N. Wear resistance of SPD–processed alloys / N. Gao, C.T. Wang, R.J.K. Wood, T.G. Langdon // *Materials Science Forum*. – 2011. – V. 667–669. – P. 1095–1100.
- [118] Семенов, В.И. Трибологические свойства технически чистой меди с различной микроструктурой в контакте с графитсодержащим материалом / В.И. Семенов, С.–Д.Ж. Хуанг, В.Г. Шибиков, Л.Ш. Шустер, С.Н. Фаизова, П.–Ч. Лин // *Трение и износ*. – 2015. – Т.36. – №2. – С. 154–160.
- [119] Li, J. Wear resistance of an ultrafine–grained Cu–Zr alloy processed by equal–channel angular pressing / J. Li, J. Wongsangam, J. Xu, D. Shan, B. Guo, T.G.Langdon // *Wear*. – 2015. – V. 326–327. – P. 10–19.
- [120] Gao, L.L. Microstructure and dry sliding wear behavior of Cu–10%Al–4%Fe alloy produced by equal channel angular extrusion / L.L.Gao, X.H. Cheng // *Wear*. – 2008. – V. 265. – I. 7–8. – P. 986–991.
- [121] Zhilyaev, A.P. Wear resistance and electroconductivity in a Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy processed by ECAP / A.P. Zhilyaev, A. Morozova, J.M. Cabrera, R. Kaibyshev, T.G. Langdon // *Journal of Materials Science*. – 2017. – V. 52. – P. 305–313.
- [122] Ribarik, G. Correlation between strength and microstructure of ball–milled Al–Mg alloys determined by X–ray diffraction / G. Ribarik, J. Gubicza, T. Ungar // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – V. 387–389. – P. 343–347.

- [123] Balogh, L. Stacking faults and twin boundaries in fcc crystals determined by X-ray diffraction profile analysis / L. Balogh, G. Ribárik, T. Ungár // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 100. – I. 2. – art. № 023512.
- [124] Серебряный, В.Н. Изучение ошибок ФРО при обращении полюсных фигур с использованием статистического метода гребневых оценок / В.Н. Серебряный, С.Ф. Куртасов, М.А. Литвинович // *Заводская лаборатория*. – 2007. – Т. 73. – № 4. – С. 29–35.
- [125] Дриц, М.Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник под ред. Абрикосова Н.Х. / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей, В.Е. Лысова, Е.М. Падежнова, Л.Л. Рохлин, Н.И. Туркина. – М.:Наука, 1979. – 248 с.
- [126] Gubicza, J. Defect structure in nanomaterials / J. Gubicza. – Cambridge, UK, Woodhead Publishing Ltd, 2012. – 389 p.
- [127] Sauvage, X. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena / X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – V. 540. – P. 1–12.
- [128] Sauvage, X. Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy / X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, M. Murashkin // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 72. – P. 125–136.
- [129] Edwards, D.J. Effect of heat treatments on precipitate microstructure and mechanical properties of a CuCrZr alloy / D.J. Edwards, B.N. Singh, S. Tähtinen // *Journal of Nuclear Materials*. – 2007. – V. 367–370. – P. 904–909.
- [130] Holzwarth, U. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing / U. Holzwarth, H. Stamm // *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – V. 279. – P. 31–45.
- [131] Watanabe, C. Mechanical properties of Cu–Cr system alloys with and without Zr and Ag / C. Watanabe, R. Monzen, K. Tazaki // *Journal of Materials Science*. – 2008. – V. 43. – P. 813–819.

- [132] Peng, L. The phase transformation and its effects on properties of a Cu–0.12wt% Zr alloy / L. Peng, H. Xie, G. Huang, Y. Li, X. Yin, X. Feng, X. Mi, Z. Yan // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – V. 633. – P. 28–34.
- [133] Ягодкин, Ю.Д. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов нанокристаллических материалах / Ю.Д. Ягодкин, С.В. Добаткин // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73. – № 1. – С. 38–49.
- [134] Gubicza, J. Microstructural stability of Cu processed by different routes of severe plastic deformation / J. Gubicza, S.V. Dobatkin, E. Khosravi, A.A. Kuznetsov, J.L. Lábár // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – V. 528. – P. 1828–1832.
- [135] Lugo, N. Thermal stability of ultrafine grains size of pure copper obtained by equal–channel angular pressing / N. Lugo, N. Llorca, J.J. Suñol, J.M. Cabrera // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V.45 – P. 2264–2273.
- [136] Wang, Y.L. Thermal behavior of copper processed by ECAP with and without back pressure / Y.L. Wang, R. Lapovok, J.T. Wang, Y.S. Qi, Y. Estrin // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – V. 628. – P. 21–29.
- [137] Molodova, X. Thermal stability of ECAP processed pure copper / X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R.J. Hellmig // *Materials Science and Engineering A*. – V. 460–461. – 2007. – P. 204–213.
- [138] Li, S. Texture formation during equal channel angular extrusion of fcc and bcc materials: comparison with simple shear / S. Li, I.J. Beyerlein, M.M. Bourke // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – V. 394. – P. 66–77.
- [139] Straumal, B.B. Competition between precipitation and dissolution in Cu–Ag alloys under high pressure torsion / B.B. Straumal, V. Pontikis, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, S.V. Dobatkin, B. Baretzky // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 122. – P. 60–71.