

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента

на диссертационную работу Шаньгиной Дарьи Владимировны «Закономерности получения ультрамелкозернистых медных сплавов с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

### **Актуальность темы исследования.**

В настоящее время стало очевидно, что возможности традиционных методов термической и термомеханической обработки для повышения свойств сталей и сплавов в значительной степени исчерпаны и существенного улучшения эксплуатационных характеристик материалов можно достичь использованием больших пластических деформаций. Вследствие этого, многообещающим представляется разработка деформационных технологий получения неравновесных структурных состояний в конструкционных и функциональных материалах с заданным уровнем физических, механических, химических, технологических и эксплуатационных свойств, и обеспечение высокого уровня стабильности этих свойств. Это направление привлекает исключительное внимание современных исследователей. Поэтому тема диссертационной работы Шаньгиной Д.В., посвященной изучению закономерностей формирования ультрамелкозернистой структуры в низколегированных медных сплавах электротехнического назначения с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами при различных деформационных воздействиях несомненно актуальна и практически значима.

### **Структура и содержание диссертационной работы**

Диссертационная работа изложена на 142 страницах и состоит из введения, пяти глав, библиографического списка из 139 наименований, содержит 74 рисунка и 14 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальности темы диссертационной работы; сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов; изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** дана общая характеристика сплавов на основе меди. Приведены имеющиеся литературные данные о влиянии исходного состояния и легирования хромом, и цирконием на эволюцию структуры, свойств и термическую стабильность меди. Отмечено отсутствие систематических сведений о влиянии различных деформационных воздействий на фазовые и структурные превращения в двойных и тройных низколегированных сплавах меди, легированных хромом и цирконием. Представлен обзор литературы по основным методам интенсивной пластической деформации (ИПД), используемым для получения ультрамелкозернистой (УМЗ) и

нанокристаллической (НК) структуры в металлах и сплавах и приведены сведения об особенностях формирования ультрамелкозернистых состояний в меди и низколегированных сплавах на ее основе. Приведены сведения о механических и эксплуатационных свойствах меди и сплавов меди с УМЗ структурой, полученной различными методами ИПД. Обозначен круг нерешенных вопросов, связанных с влиянием 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. В заключение этой главы содержится логически вытекающая из литературного обзора постановка общих и конкретных задач исследования.

**Во второй главе** подробно описаны материалы исследования, методы и режимы термических, термомеханических обработок. В качестве материалов исследования были выбраны сплавы Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf, Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, Cu-0,18%Zr, Cu-0,8%Cr-0,19%Zr, Cu-0,7%Cr-0,07%Zr (% по массе). Перед деформацией сплавы подвергались предварительным обработкам по двум режимам: закалка в воду и высокотемпературный отжиг с медленным охлаждением в печи. Для осуществления больших пластических деформаций были использованы два метода интенсивной пластической деформации (ИПД) такие как кручение под высоким квазигидростатическим давлением 4 и 6 ГПа (КВД) с варьированием числа оборотов подвижной наковальни от 0,5 до 15 и равноканальное угловое прессование (РКУП) при комнатной температуре в 6 и 10 проходов по маршруту Вc. Для исследования структуры и свойств в диссертационной работе использовались высокоэффективные современные методы исследования структуры: дифракционная электронная микроскопия, высокоразрешающая электронная микроскопия, EBSD –анализ, рентгеноструктурный анализ с использованием дифрактометра высокого разрешения, дифференциальная сканирующая калориметрия. Были выполнены измерения микротвердости и электросопротивления, проведены испытания на одноосное растяжение, изучены эксплуатационные свойства исследуемых сплавов, в том числе проведены испытания на усталость в условиях повторного растяжения до  $10^7$  циклов, трибологические испытания в условиях сухого трения и проведены модельные испытания составных водоохлаждаемых электродов контактной сварки со вставкой из исследуемых УМЗ сплавов.

**В третьей главе** приведены экспериментальные данные по влиянию режима предварительной термической обработки и интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением (КВД) на эволюцию структуры, физико-механических свойств и термической стабильности двойных и тройных сплавов меди, легированных Cr, Zr и Hf. Для исследования совместного влияния легирования хромом и цирконием были выбраны сплавы Cu-0,1%Cr-0,06%Zr, Cu-0,5%Cr-0,08%Zr, Cu-0,1%Cr-0,1%Zr и Cu-0,3%Cr-0,5%Zr (% по массе). В качестве предварительных обработок были выбраны закалка и высокотемпературный отжиг с охлаждением в печи. В первом случае в сплавах был получен пересыщенный  $\alpha$ -твердый раствор на основе меди, а во втором – легирующие элементы присутствовали в структуре в

виде частиц вторых фаз: Cr, Cu<sub>5</sub>Zr и Cu<sub>5</sub>Hf. Показано, что исходная структура оказывает существенное влияние на свойства низколегированных дисперсионно – твердеющих медных сплавов после КВД и последующего старения. После закалки и КВД уровень микротвердости сплавов выше на 0,13 – 0,32 ГПа, чем после высокотемпературного отжига и КВД, что обусловлено различием в структуре сплавов, в частности большими значениями плотности дислокаций и меньшими размерами областей когерентного рассеяния. Причем эта разница возрастает после дополнительного старения, что свидетельствует о более интенсивных процессах возврата в сплавах после отжига и КВД. Следует также отметить, что во всех исследуемых сплавах КВД сдвигает распад пересыщенного твердого раствора в область более низких температур.

Влияние легирования хромом, цирконием и гафнием на структуру, микротвердость, электропроводность и термическую стабильность, изучено на примере двойных Cu-0,7%Cr, Cu-0,18%Zr, Cu-0,9%Hf и тройных Cu-0,8%Cr-0,19%Zr, Cu-0,7%Cr-0,9%Hf сплавов, подвергнутых КВД и отжигу (старению). Показано, что в исследованных низколегированных сплавах в зависимости от легирования микротвердость увеличивается с 1,7 до 3,2 ГПа, термическая стабильность с 300 до 500°C и электропроводность с 72 до 95% IACS за счет уменьшения среднего размера зерна с 245 до 131 нм при КВД и выделения дисперсных частиц вторых фаз Cr, Cu<sub>5</sub>Zr и Cu<sub>5</sub>Hf при последующем старении.

**Четвертая глава** посвящена исследованию структуры, физико-механических свойств и термической стабильности сплавов Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf, Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки и ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП). Влияние предварительной закалки и РКУП на процессы распада пересыщенного твердого раствора изучено с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что деформация методом РКУП приводит к смещению температуры начала распада пересыщенного твердого раствора в исследованных сплавах в область более низких температур, по сравнению с закалкой. В сплаве Cu-0,7%Cr РКУП приводит к небольшому с 475 до 452 °C понижению температуры ДСК пика от выделения частиц Cr. Особенно заметно с 572 и 545 °C до 402 и 405°C снижается температура экзотермического пика, соответствующего выделению частиц Cu<sub>5</sub>Hf в сплавах Cu-0,9%Hf, Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. То есть ИПД методом РКУП, также как и традиционная холодная деформация облегчает выделение частиц Cu<sub>5</sub>Hf за счет увеличения плотности дислокаций, вакансий, протяженности границ зерен и субзерен, на которых и происходит зарождение частиц.

Изучено влияние легирования гафнием на структуру и текстуру хромовой бронзы после РКУП. Дополнительное легирование хромовой бронзы гафнием приводит к уменьшению среднего размера зерен/субзерен с 320 до 225 нм и увеличению доли высокоугловых границ с 40 до 53%. Основные ориентировки в текстурах сплавов после РКУП соответствуют кристаллографическим текстурам, формирующимся в материалах при деформации простым сдвигом типа (111) <112>. Однако при дополнительном легировании хромовой бронзы гафнием доля бестекстурных компонент увеличивается с 0,609 до 0,670, что

свидетельствует о формировании более рассеянной текстуры. Исследованы особенности преобразования крупнокристаллической структуры сплавов Cu-0,9%Hf, Cu-0,7%Cr-0,9%Hf в ультрамелкозернистую при РКУП. Показано, что измельчение структуры сплавов, легированных гафнием на три порядка (от 150 до 0,2 мкм), может быть достигнуто за 6 проходов РКУП.

Экспериментально установлены режимы старения после РКУП для получения УМЗ сплавов с высокой прочностью и электропроводностью. В частности, для УМЗ сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf установлено, что оптимальное сочетание микротвердости ( $HV=2,16$  ГПа), электропроводности (74%IACS) и прочности ( $\sigma_{0,2}=578$  МПа  $\sigma_b=605$  МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности, было получено в ходе РКУП и старения при температуре 450 °С в течение 2,5 часов. Предложенный температурно-временной режим старения был использован для исследований эксплуатационных свойств УМЗ сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, в частности усталостной долговечности и стойкости электродов контактной сварки.

В пятой главе приведены экспериментальные результаты исследования эксплуатационных свойств УМЗ сплавов на основе меди полученных методами КВД и РКУП. На примере сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr показано, что УМЗ структура, полученная при КВД со средним размером зерен-субзерен 155 нм, оказывает значительное влияние на износостойкость материала, по сравнению с исходной крупнокристаллической (КК) структурой со средним размером зерна 13 мкм, полученной после теплого прессования. Так потеря массы УМЗ сплава в ходе трибологических испытаний при нагрузках 5,10 и 20 Н уменьшается более чем в 4 раза, по сравнению с исходным КК состоянием. Установлено, что УМЗ сплав после старения при 450°С обладает наилучшей износостойкостью: потеря массы при нагрузке 20 Н составляет 0,6 мг, что в 8,5 раз меньше потери массы образца в КК состоянии. Анализ профилей дорожек трения показал, что дорожка трения образца сплава в КК состоянии, как и ожидалось, характеризуется более грубым рельефом, по сравнению с образцами УМЗ сплава. Глубина и ширина дорожки трения сплава в УМЗ состоянии после КВД и КВД+ старения меньше, чем в КК состоянии после теплой прокатки в 4,2 и 2,6 раза, соответственно. Исследование поверхности износа указывает на адгезионный механизм износа сплава в КК состоянии, а вид поверхности износа УМЗ сплава свидетельствует об абразивном характере износа.

Испытания на усталость в условиях повторного растяжения показали, что предел выносливости сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf с УМЗ структурой, полученной при РКУП и РКУП+ старении при 450°С, 2,5 ч. увеличивается от 185 до 310 и 375 МПа, соответственно, по сравнению с закаленным КК состоянием. Отмечено, что отношение предела выносливости к пределу прочности для сплава после РКУП и РКУП+старение составляет 0,54 и 0,62, соответственно, что свидетельствует о высоком уровне сопротивления УМЗ сплава усталостному разрушению. Анализ результатов фрактографического исследования поверхности разрушения показал, как и ожидалось, что характер усталостного разрушения образца с СМК структурой существенным образом отличается от КК образца.

Были проведены модельные испытания составных водоохлаждаемых электродов контактной сварки со вставками из сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf с УМЗ структурой, полученной после РКУП и старения при 450°C, 2,5 ч и с КК структурой после закалки и старения при 450°C, 3,5 ч. Оценка стойкости электродов проводилась по относительному уширению рабочей поверхности после 1000, 2000, 3000 и 4000 циклов сварки. Анализ результатов исследования изменения площади рабочей зоны электродов в зависимости от числа циклов сварки показал, что, как и ожидалось, с увеличением числа циклов сварки, износ электродов увеличивается, и в КК сплаве этот процесс происходит значительно интенсивнее, чем в СМК сплаве. Показано, что износ УМЗ вставки во всем диапазоне исследуемых режимов в среднем в 4 раза меньше, чем износ КК вставки. Исследование макро- и микроструктуры рабочей зоны электродов показало, что рабочая поверхность вставки изготовленной из УМЗ сплава не имеет видимых повреждений даже после 4000 циклов сварки, в то время как рабочая поверхность КК вставки оказалась сильно повреждена.

В заключении диссертации приведены основные выводы, сформулированные на основании выполненной работы и логически вытекающие из ее результатов. Полученные результаты соответствуют целям и задачам исследования.

В целом можно отметить ряд принципиальных моментов, определяющих научную новизну и практическую значимость полученных результатов:

#### **Научная новизна результатов диссертационной работы.**

Впервые проведено исследование структуры и свойств низколегированных сплавов на основе меди, содержащих гафний (Cu-Hf, Cu-Cr-Hf) при различных способах интенсивной пластической деформации: кручения под высоким давлением (КВД) и равноканального углового прессования (РКУП). Показана эффективность легирования гафнием по сравнению с цирконием для получения более дисперсной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры и повышении прочностных и эксплуатационных свойств медных сплавов.

Систематически изучено влияние легирующих элементов (Cr, Zr, Hf) в составе двухкомпонентных (Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Hf) и трехкомпонентных (Cu-Cr-Zr, Cu-Cr-Hf) систем на структуру и свойства низколегированных сплавов меди после интенсивной пластической деформации методами КВД и РКУП. Установлено влияние легирования на структуру, термическую стабильность упрочнения, микротвердость и электропроводность низколегированных УМЗ медных сплавов. Показано, что выделяющиеся при старении частицы  $Cu_5Zr/Cu_5Hf$  приводят к дополнительному упрочнению и более эффективно стабилизируют УМЗ структуру сплавов при нагреве, повышая ее термическую стабильность, с 300 до 450 - 500 °С по сравнению с частицами Cr.

Изучена кинетика распада пересыщенного твердого раствора в УМЗ сплавах, полученных методом РКУП. Показано, что температура начала распада пересыщенного твердого раствора с выделением частиц  $Cu_5Hf$  понижается: с 570 и 545 °С до ~ 400 °С в сплавах Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, соответственно. На основании полученных данных установлен режим

старения сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после РКУП (450°C, 2,5 ч.), позволяющий получить СМК сплав с высокой прочностью ( $\sigma_{\text{в}}=605$  МПа) и электропроводностью (74% IACS).

Показано благоприятное влияние УМЗ структуры, полученной РКУП и старением на усталостные свойства низколегированных сплавов меди. Установлено значительное повышение предела усталости УМЗ сплава Cu-Cr-Hf от 185 до 375 МПа по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием.

Показана возможность повышения в 8,5 раз износостойкости УМЗ сплава системы Cu-Cr-Zr, полученного КВД и дополнительным старением по сравнению с КК сплавом, полученным горячим прессованием.

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

### **Практическая значимость результатов диссертационной работы.**

На основании полученных экспериментальных результатов разработаны режимы обработки для получения УМЗ Cu-Cr-Hf сплавов с высокой прочностью, электропроводностью и усталостной долговечностью. В частности, для УМЗ сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf оптимальное сочетание микротвердости ( $HV=2,16$  ГПа), электропроводности (74% IACS) и прочности ( $\sigma_{0,2} = 578$  МПа,  $\sigma_{\text{в}} = 605$  МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности, было получено в ходе РКУП и старения при 450 °C, 2,5 ч. Предлагаемая обработка позволяет повысить стойкость электродов, изготовленных из исследуемого материала, что положительно отразится на производительности процесса сварки, качестве и надежности сварного соединения. Получен патент РФ №2585606, 2016 г. «Способ обработки низколегированных медных сплавов».

Результаты диссертационной работы представляют несомненный интерес для специалистов и могут быть использованы в организациях и учреждениях, ведущих исследования, в том числе фундаментальные, в области получения ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов и изучения их структуры и физических, механических и эксплуатационных свойств, в частности в ФГБУН Институте металлургии и металловедения РАН им А.А. Байкова, ФГБУН Институте проблем сверхпластичности металлов РАН, ФГБУН Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ФГБОУ Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», ФГАОУ ВПО Уральском федеральном университете, ФГБОУ Магнитогорском государственном техническом университете им. Г.И. Носова, Институте перспективных материалов УГАТУ и других организациях.

## **Достоверность и обоснованность результатов исследования.**

Достоверность полученных научных результатов, обоснованность выводов и научных положений, выносимых на защиту, обеспечивается большим объемом выполненных экспериментов на аттестованных образцах с применением комплекса современных высокоэффективных методов исследования на сертифицированных приборах и установках, а также воспроизведением результатов при совместном использовании нескольких методов. Полученные результаты интерпретированы, исходя из известных положений металловедения, теории термической обработки и современных представлений и концепций физики прочности и пластичности, а также сопоставлены с известными экспериментальными данными других исследователей и не противоречат им.

## **Замечания по диссертационной работе.**

1. Экспериментальные результаты изложены подробно и описательно. К сожалению, в работе практически отсутствует обобщающее обсуждение, или заключение, способное объединить воедино всю работу не только за счет использования двух способов ИПД для получения ультрамелкозернистых медных сплавов, но за счет обнаруженных общих черт структурообразования и общности релаксационных процессов.
2. Заключение о том, что «...упрочняющий эффект в ходе старения от частиц  $\text{Cu}_5\text{Hf}$  заметно выше ( на 0,4-0,5 ГПа), чем от частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ » представляется не совсем корректным, поскольку речь идет о сплавах  $\text{Cu}-0,7\%\text{Cr}-0,9\%\text{Hf}$  и  $\text{Cu}-0,8\%\text{Cr}-0,19\%\text{Zr}$ , в которых количество Hf и Zr отличается более чем в 4 раза.
3. При помощи дифракционного электронно-микроскопического анализа в работе были получены важные данные об изменении размеров кристаллитов в УМЗ сплавах при различных деформационных воздействиях, но, к сожалению, не удалось использовать в полной мере возможности высокоразрешающей электронной микроскопии для анализа процессов распада и выделения частиц упрочняющих фаз и их идентификации.
4. В тексте диссертации и автореферата встречаются не совсем удачные выражения, например, «термическая стабильность упрочнения» и отдельные фразы «на рисунке 69 представлены фрактографические исследования...» «Прочность после РКУП возрастает в ряду сплавов  $\text{Cu}-0,7\%\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}-0,9\%\text{Hf}$  и  $\text{Cu}-0,7\%\text{Cr}-0,9\%\text{Hf}$ .» на стр.84 и др., а также незначительные описки и опечатки.

Отмеченные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают ее научной и практической значимости, а лишь подчеркивают сложность решаемых в работе задач.

## **Заключение**

Результаты, полученные в работе Шаньгиной Д.В., соответствуют поставленной цели и задачам исследования. Диссертационная работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных, отличается

внутренним единством. Работа ясно изложена и хорошо оформлена, следует отметить отдельно высокий уровень выполненных автором исследований механических и эксплуатационных свойств с привлечением современного оборудования. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Содержание автореферата диссертации и публикации правильно и полно отражают содержание диссертации. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 18 научных статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных Перечнем ВАК и доложены диссертантом на многочисленных Международных и Всероссийских конференциях, а также получен 1 патент на изобретение. Диссертационное исследование Шаньгиной Д.В. соответствует отрасли технических наук, формуле и п.п.1,2,3 паспорта специальности 05.16.01 - металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Диссертационная работа Шаньгиной Д.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной задачи металловедения – создание новых низколегированных сплавов на основе меди с заданным уровнем физических, механических, технологических и эксплуатационных свойств, и обеспечение высокого уровня стабильности этих свойств. Считаю, что диссертационная работа «Закономерности получения ультрамелкозернистых медных сплавов с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами» полностью соответствует критериям, установленным п.п. 9-11 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Шаньгина Дарья Владимировна, заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Ведущий научный сотрудник лаборатории  
физического металловедения  
ФГБУН ИФМ УрО РАН,  
доктор технических наук

Ирина Вячеславовна Хомская

620108 г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского Отделения Российской академии наук  
тел. (343)378-35-54 e-mail: [khomsкая@imp.uran.ru](mailto:khomsкая@imp.uran.ru)

09.04.2018г

«Подпись И.В. Хомской заверяю»

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН,  
кандидат физ.-мат. наук



И.Ю. Арапова