

На правах рукописи



Аксенов Денис Алексеевич

**НЕМОНОТОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ СПЛАВА Cu-0,6Cr-0,1Zr**

Специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Уфа-2025

Работа выполнена в Институте физики молекул и кристаллов - обособленном структурном подразделении федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, г. Уфа.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Фаизова Светлана Никитична

Официальные оппоненты: **Страумал Борис Борисович**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук, заведующий лабораторией поверхностей раздела в металлах

Имаев Марсель Фанирович
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, ведущий научный сотрудник временного творческого коллектива «Сварка трением»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти.

Защита диссертации состоится «25» ноября 2025 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.14 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/dc/dissertations/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.479.14,
к.т.н., доцент

Бобрук Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Низколегированные сплавы системы Cu-Cr-Zr, относящиеся к категории электропроводных бронз, представляют собой перспективные конструкционные материалы, сочетающие высокие показатели прочности и электропроводности. Благодаря применению методов интенсивной пластической деформации (ИПД) в материалах удастся получать наноструктурированные состояния, обладающие уникальным комплексом физико-механических свойств. Это касается и сплавов Cu-Cr-Zr. В формировании высоких показателей этих бронз огромную роль играют процессы распада пересыщенного твердого раствора (ТР) и характеристики ансамбля частиц, выделяющихся в процессе его распада. С целью получения повышенных характеристик обработка сплавов системы Cu-Cr-Zr происходит по трехстадийной схеме: на первом этапе проводят высокотемпературный отжиг при температурах 950 – 1000 °С, при которых легирующие элементы преимущественно растворяются, последующая закалка направлена на фиксацию пересыщенного твердого раствора, далее проводится деформационная обработка с целью упрочнения за счет наклепа, старение на последнем этапе направлено на распад твердого раствора и выделение упрочняющих дисперсных частиц. Соответственно, в большинстве работ по ИПД сплавов системы Cu-Cr-Zr термомеханическая обработка проводилась после закалки, т.е. в состоянии с пересыщенным твердым раствором, а затем сплав подвергался старению с дисперсионным твердением и сохранением наноструктурного состояния матрицы. Однако большой интерес представляет воздействие ИПД на предварительно состаренный сплав, содержащий в структуре значительную долю частиц вторых фаз. В условиях интенсивной пластической деформации кинетика фазовых превращений может существенно изменяться. Деформационно-индуцированное растворение фаз с образованием твердого раствора обсуждалось в некоторых работах, при этом как для экстремально больших деформаций при кручении под высоким давлением (КВД), так и для имеющих перспективу промышленного применения методов ИПД – равноканальном угловом прессовании (РКУП) по схеме конформ. Однако закономерности воздействия КВД на предварительно состаренный сплав Cu-Cr-Zr, равно как и кинетика деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз так и их выделения при ИПД остаются мало исследованными.

Актуальность темы существенно возрастает в контексте развития высокопроизводительных деформационных технологий, реализуемых на принципах интенсивной пластической деформации, таких как асимметричная прокатка или волочение со сдвигом. В связи с этим особое внимание следует уделять явлениям динамического старения и деформационно-индуцированного растворения частиц вторичных фаз, которые, как показывает практика, играют значимую роль в управлении структурой и свойствами обрабатываемых материалов. Анализ и идентификация механизмов основных структурно-фазовых процессов в ИПД процессах позволит оптимизировать параметры деформационной обработки и достичь повышенного комплекса эксплуатационных свойств дисперсионно-упрочняемых материалов.

Степень разработанности темы исследований. В формировании свойств дисперсно-упрочняемых сплавов, в частности, низколегированных бронз, фазовые превращения, приводящие к формированию ансамбля наноразмерных частиц, играют ключевую роль. Традиционно, ансамбль упрочняющих частиц с требуемыми свойствами создается сочетанием твердорастворной обработки и пост-деформационного старения. Равновесная растворимость легирующего элемента при предплавиной температуре с последующим старением задает максимальную плотность частиц, тем самым устанавливая предел дисперсного упрочнения. Особенности фазовых превращений при старении, в процессе ИПД и последующих отжигов изменяются от процессов при стандартных обработках. Об этом свидетельствуют работы Валиева Р.З., Рааба Г.И., Исламгалиева Р.К., Виноградова А.Ю., Страумала Б.Б., Добаткина С.В., Чувильдеева В.Н., Нохрина А.В., Белякова А.Н., Маркушева М.В., а также иностранных ведущих ученых T.G. Langdon, Z. Horita, X. Sauvage, K. Edalati, M.J. Zehetbauer, G. Purcek и др.

Деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз, в первую очередь нанометрового размера, с образованием пересыщенного твердого раствора при ИПД было обнаружено для систем Cu-Ag, Cu-Sn, Cu-Zr, Cu-Cr и некоторых других. В работах научной группы под руководством Мурашкина М.Ю. описывается процесс растворения частиц вторых фаз при ИПД в алюминиевых сплавах. Большой научный и практический интерес представляют исследования поведения в условиях ИПД одного из самых распространенных и востребованных технических дисперсионно-упрочняемых медных сплавов электротехнического назначения системы Cu-Cr-Zr (Cr-0,4 – 1,0% вес., Zr – 0,03-0,08% вес.).

Следует отметить, что в подавляющей части исследований, выполненных на низколегированных бронзах, не ставилась цель определения картины деформационно-индуцированного растворения в данных системах. Кроме того, воздействие ИПД на предварительно состаренный сплав с деформационно-индуцированным растворением и последующем выделением упрочняющих фаз возможно позволит достичь повышенного комплекса функциональных свойств. Это обуславливает интерес исследований воздействия ИПД на сплав системы Cu-Cr-Zr в состаренном состоянии.

Цель работы: установление закономерностей структурно-фазовых превращений и формирование комплекса физико-механических свойств, при наноструктурировании путем КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в исходно состаренном состоянии с ансамблем крупных частиц вторых фаз.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи** диссертационной работы:

1. Исследовать изменения структуры и фазового состава в образцах сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, подвергнутого КВД различной степени.
2. Исследовать изменения электропроводности и механических свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, подвергнутого КВД различной степени.
3. Предложить модель наблюдаемых явлений, обеспечивающую качественное описание всей совокупности полученных экспериментальных данных.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения исследований был задействован комплекс апробированных методов структурного и фазового

анализа, включая просвечивающую и растровую электронную микроскопию, световую металлографию, а также дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и рентгеноструктурный анализ. Были проведены измерения микротвердости, электропроводности и механические испытания на растяжение. В качестве метода интенсивной пластической деформации выбран метод кручения под высоким давлением (КВД), обеспечивающий экстремальные условия деформации. Для количественной оценки размера и плотности расположения мелкодисперсных частиц в матрице материала использовалась методика экстракционных угольных реплик на панорамах размером не менее 30 мкм².

Научная новизна.

1. Установлено, что трансформация структуры сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, имеющем в исходном состоянии ансамбль крупных частиц и низкую концентрацию ТР имеет стадийный характер. На первой стадии при нарастании накопленной степени деформации до $\epsilon \approx 70$ происходит преимущественно механическое измельчение исходных частиц вторых фаз. На второй стадии при дальнейшем росте накопленной степени деформации до $\epsilon \approx 110$ происходит преимущественно растворение частиц вторых фаз с формированием пересыщенного твердого раствора. На третьей стадии при $\epsilon > 125$ происходит динамическое старение с распадом пересыщенного твердого раствора.

2. Установлена зависимость электропроводности и механических характеристик в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr от накопленной степени деформации при КВД, отличающаяся от ранее опубликованных работ тем, что изменение данных характеристик в процессе КВД происходит немонотонно и определяется обнаруженными закономерностями структурно-фазовых превращений частиц вторых фаз.

3. Разработана феноменологическая модель структурно-фазовых превращений в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr, объясняющая их немонотонное изменение в процессе КВД для исходно состаренного состояния с ансамблем крупных частиц.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в том, что установлена роль ИПД в фазовых превращениях в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr, которая заключается в том, что в условиях ИПД происходит механическое измельчение частиц и формирования частиц неравновесной формы с острыми гранями, в том числе наноразмерных. Увеличение количества острых граней и повышенной скорости диффузии в условиях ИПД ведет интенсивному процессу растворения частиц неравновесной формы с малым радиусом кривизны поверхности и увеличению концентрации твердого раствора. От степени пересыщенности твердого раствора в свою очередь зависит уровень дисперсионного упрочнения при процессе распада пересыщенного твердого раствора. Из полученных данных следует, что наиболее вероятным основным механизмом деформационно-индуцированного растворения вторых фаз в сплавах данной системы является эффект Гиббса-Томсона, заключающийся в изменении радиуса кривизны частиц и соответственно поверхностной энергии. Таким образом растворение исходных частиц вторых фаз в процессе деформации может позволить получить более высокую степень пересыщенности твердого раствора, что в свою

очередь при старении приведет к повышению величины дисперсионного упрочнения, а также достижению повышенных значений электропроводности.

Данные результаты могут использоваться при разработке и оптимизации новых технологических процессов получения наноструктурированных материалов с улучшенными свойствами с использованием принципов ИПД.

Положения, выносимые на защиту:

1. Эффект немонотонного, стадийного изменения структуры (концентрации твердого раствора легирующих элементов сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, ансамбля упрочняющих наночастиц, полученных в процессе КВД), заключающегося в следующем: с ростом накопленной степени деформации ϵ от 0 до $\epsilon \approx 70$ происходит преимущественно механическое измельчение исходных частиц вторых фаз до наноструктурных размеров, при дальнейшем росте ϵ до ≈ 110 происходит преимущественно растворение вторых фаз с формированием пересыщенного твердого раствора, а при $\epsilon > 125$ происходит распад пересыщенного твердого раствора и динамическое старение с формированием нано-дисперсных частиц.
2. Немонотонное изменение электропроводности и механических свойств в процессе КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, которое определяется обнаруженными закономерностями структурно-фазовых превращений частиц вторых фаз.
3. Феноменологическая модель фазовых превращений при КВД в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr в исходно состаренном состоянии с ансамблем крупных частиц, которая подчиняется закону Гиббса-Томсона.

Личный вклад соискателя. Диссертант принимал непосредственное участие в постановке цели и задач диссертационной работы, обсуждении экспериментальных результатов, формулировании основных положений и выводов работы, подготовке статей и докладов конференций. Лично осуществлял подготовку образцов для эксперимента, проводил КВД, исследование физических и механических свойств экспериментальных образцов, проводил микроструктурные исследования и анализа результатов. При его непосредственном участии проводилась интерпретация результатов рентгеноструктурного анализа и калориметрических исследований.

Диссертационная работа проводилась в рамках выполнения следующих проектов: РФФИ №13-08-01073 «Исследование параметров термодинамически неравновесных фазовых превращений в низколегированных медных сплавах в условиях интенсивной пластической деформации», РФФИ 14-08-31483 «Немонотонность структурных и фазовых превращений в низколегированных дисперсионно-упрочняемых медных сплавах при обработке методом КВД».

Степень достоверности и апробация результатов. Для подтверждения достоверности полученных экспериментальных результатов проводился анализ и соотнесение с литературными данными. Высокая степень достоверности подтверждалась применением рентгеноструктурного анализа, измерений электропроводности, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в частности метода угольных экстракционных реплик, позволившего определить количественные параметры и пространственное распределение наноразмерных

частиц вторичных фаз. Качественные и количественные характеристики структуры сопоставлялись с физико-механическими свойствами материала.

Основные положения диссертации и результаты исследований докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях и семинарах: XXI Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Магнитогорск, 2012), Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2012), XX Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2012), Международные конференции «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2012, 2018, 2020), V Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, 2013), Международные школы с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2013, 2017), VII Всероссийская молодежная научная конференция «Мавлютовские чтения» (Уфа, 2013), XVII Междисциплинарный, международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-17, (Ростов-на-Дону -пос. Южный, 2014), VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2014), The 5th International Symposium on Bulk Nanostructured Materials: from fundamentals to innovations BNM (Уфа, 2015), VII Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 2016), Вторая Международная Школа Молодых Ученых «Актуальные проблемы современного материаловедения» (Москва, 2017), Всероссийская и Международная научно-практические конференции (Стерлитамак, 2018, 2020).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 8 публикациях, из них 6 в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 2 в журналах из перечня SCOPUS. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 120 страницах, содержит 44 рисунка и 7 таблиц. Библиография включает 160 наименований.

Отдельная **благодарность** выражается д.т.н. Раабу Георгию Иосифовичу, д.ф.-м.н. Гундерову Дмитрию Валерьевичу, Фокину Алексею Ивановичу, а также коллективам НИ ИФПМ при УУНиТ, ИФМК УФИЦ РАН, ИПСМ РАН за ценные замечания, которые позволили улучшить качество работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена аналитическому обзору актуальных научных работ по исследованию структурно-фазовых превращений в чистых металлах и дисперсионно-твердеющих сплавах в условиях интенсивной пластической деформации.

Установлено, что в условиях интенсивной пластической деформации в дисперсионно-твердеющих сплавах могут происходить два кинетически разнонаправленных процесса фазовых превращений: деформационно-стимулированного распада ТР и деформационно-индуцированного растворения частиц. ИПД активно влияет на степени измельчения структуры и распада ТР как на этапе деформационной обработки, так и на этапе пост-деформационного старения.

Однако в большинстве случаев в работах рассматривается влияние интенсивной пластической деформации на кинетику протекания только одного из двух указанных процессов фазовых превращений. На данный момент существует небольшое количество работ, представляющих модель растворения частиц вторых фаз. В этом направлении можно выделить работы Страумала Б.Б., Кильмаметова А.Р. и Иванисенко Ю.В. В данных работах рассматривается растворение частиц с позиции бесконечной границы раздела фаз и изменения концентрации элемента легирующего вещества возле этой границы. Однако в данных работах не рассматривали влияние ИПД на исходно состаренный, содержащий в структуре значительную долю частиц вторых фаз сплав системы Cu-Cr-Zr.

По результатам литературного обзора можно отметить, что процессы фазовых превращений, происходящие в условиях интенсивной пластической деформации, изучаются, но при этом в работах не исследовано взаимовлияние процессов деформационно-стимулированного распада ТР и деформационно-индуцированного растворения частиц и, соответственно, также не исследована степень их влияния на формирование физических и механических характеристик сплава системы Cu-Cr-Zr.

Во второй главе содержится описание материалов, использованных в работе при термо- и деформационной обработках, и методов исследования. Перед деформацией образцы из меди марки М1 подвергались термообработке при 600 °С с последующей закалкой в воду. Низколегированный сплав Cu-0,6Cr-0,1Zr исследовался в двух исходных состояниях. В первом случае выбрано состояние с пересыщенным ТР, полученное после высокотемпературной выдержки при 1050 °С в течение 1 часа с последующей закалкой в воду. Во втором случае было создано специальное состояние с низкой концентрацией и, соответственно, содержащее в структуре высокую долю частиц вторых фаз. Такое состояние было получено путем длительной выдержки при температуре 450 °С в течение 4 часов. Интенсивную пластическую деформацию выполняли методом кручения под высоким давлением (КВД). Деформирование образцов диаметром 10 мм проводилось с использованием бойка с канавкой глубиной 0,5 мм, при комнатной температуре, под давлением 6 ГПа, с угловой скоростью вращения бойка равной 1 об/мин. Количество оборотов составило от 1 до 10 с шагом равным 1 обороту. Пост-деформационное старение осуществлялось при температуре 450 °С в течение 30 мин в шахтной печи.

Структурные и механические характеристики определяли на середине радиуса образцов после КВД. С целью получения статистически достоверных результатов было подготовлено по 5 образцов на каждое структурное состояние. Таким образом, общее количество исследованных образцов составило более 50 шт.

Структурные исследования проводились на растровом и просвечивающем электронных микроскопах (Jeol JSM-6485LV и JEM-2100, соответственно). Для прецизионного исследования частиц вторых фаз была применена методика угольных экстракционных реплик. Дифрактограммы снимали на дифрактометре Rigaku Ultima IV по схеме «Брэгг-Брентано», с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения, генерированного при напряжении 40 кВ и токе 40 мА, на углах от 35° до 145° с шагом $0,25^\circ$. Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449F1 со скоростью нагрева 30 град./мин. до 600°C . Механические испытания на растяжение выполняли на специальной испытательной машине АУСМИМО, предназначенной для испытаний малых образцов с базой равной 4,4 мм и толщиной равной 0,2-0,3 мм. Микротвердость образцов после КВД измеряли диаметру на микротвердометре Micromet 5101, а электропроводность - вихретоковым методом при помощи прибора ВЭ-27 НЦ в относительных международных единицах IACS (International Annealed Copper Standard). За 100% электропроводности в IACS принималось значение чистой отожженной меди – 58 МСм/м.

В третьей главе исследуется изменение структуры и физико-механических свойств при наноструктурировании методом КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в двух исходных состояниях – после закалки в состоянии пересыщенного твердого раствора и после старения, с повышенной долей частиц вторых фаз в структуре. Показано, что в обоих состояниях КВД с $n=4$ приводит к формированию УМЗ структуры медной матрицы со средним размером зерна около 130 нм и далее увеличение количества оборотов КВД не приводит к существенному измельчению зерна. Для состояния сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с низкой концентрацией ТР установлено взаимовлияние трансформации структуры матрицы и ансамбля частиц вторых фаз, приводящее к немонотонному изменению концентрации легирующих элементов в ТР и, как следствие, к изменению физико-механических свойств.

Для того, чтобы понять особенности поведения сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr при ИПД, был проведен сравнительный анализ изменения структуры и свойств технически чистой меди марки М1, сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии с пересыщенным ТР и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с низкой концентрацией ТР (состаренное состояние).

Установлено, что после деформационной обработки методом КВД (от 1 до 10 оборотов) как меди, так и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с пересыщенным ТР микротвердость изменяется монотонно. Электропроводность меди не изменяется, а для сплава уменьшается (для сплава – рисунок 1).

Уменьшение среднего размера фрагментов матрицы в обоих материалах происходит монотонно и коррелирует с параметрами ОКР, определенными методом РСА.

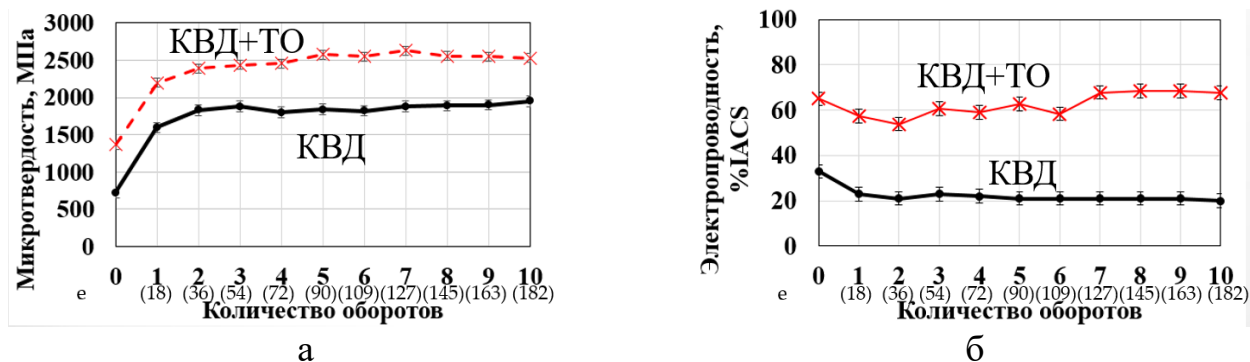


Рисунок 1 – Изменение микротвердости и электропроводности сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с пересыщенным ТР в условиях КВД. Черной линией показаны изменения свойств после КВД, красной линией – после КВД и старения

Зависимость электропроводности сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии с низкой концентрацией пересыщенного ТР от количества оборотов/степени деформации при КВД представлена на рисунке 2а. На 5 и 6 оборотах наблюдается существенное снижение электропроводности материала, а после 7 оборотов КВД ее увеличение. Поведение параметра решетки коррелирует с изменением электропроводности (рисунок 2б).

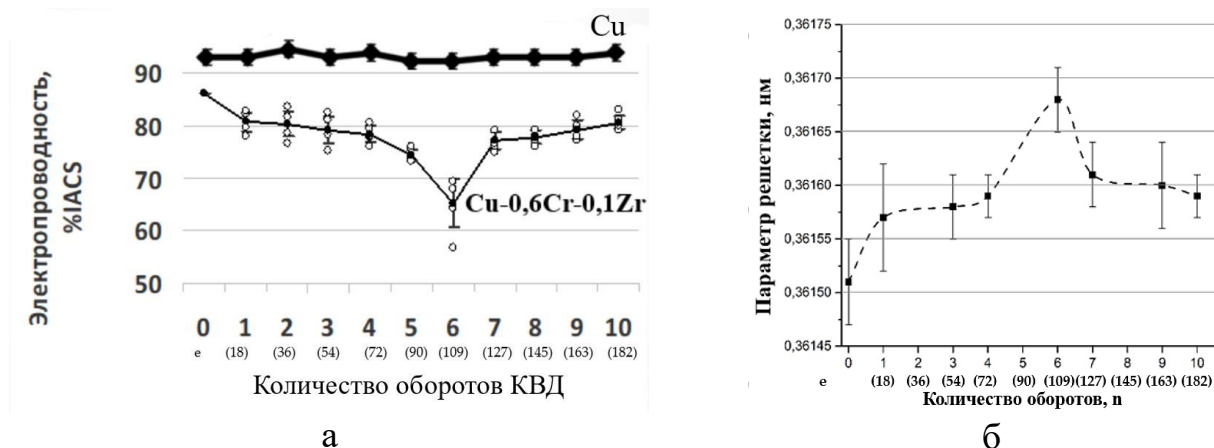


Рисунок 2 – Изменение микротвердости и электропроводности сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии с низкой концентрацией ТР после КВД

Для оценки изменения концентрации ТР в процессе КВД использовалась система уравнений, исходя из принципа аддитивности вкладов Cr и Zr в электросопротивление и параметр решетки. Известно, что вклад в электросопротивление дислокаций и границ зерен незначителен. Наблюдаемое изменение электропроводности при накоплении деформации можно считать связанным только с изменением концентрации твердого раствора:

$$\begin{cases} \rho = \rho_0 + \Delta\rho_{Cr} + \Delta\rho_{Zr} \\ a = a_0 + \Delta a_{Cr} + \Delta a_{Zr} \end{cases} (1),$$

где ρ_0 – электросопротивление сплава в исходном состоянии, $\Delta\rho_{Cr}$, $\Delta\rho_{Zr}$ – вклады в электросопротивление от растворенных атомов Cr и Zr, соответственно, a_0 – параметр решетки технически чистой меди – 3,615 Å, Δa_{Cr} , Δa_{Zr} – изменения вносимые в параметр решетки меди растворенных атомов Cr и Zr, соответственно,

A_1, A_2, B_1, B_2 – коэффициенты пропорциональности, C_{Cr}, C_{Zr} – концентрации Cr и Zr в твердом растворе, соответственно.

Приведем выражение (1) к следующему виду:

$$\begin{cases} A_1 C_{Cr} + A_2 C_{Zr} = \rho - \rho_0 \\ B_1 C_{Cr} + B_2 C_{Zr} = a - a_0 \end{cases} \quad (2)$$

Решение данной системы позволило построить зависимость концентрации ТР легирующих элементов от количества оборотов (рисунок 3). Наблюдается существенное повышение концентрации Zr и Cr в твердом растворе на 6 обороте КВД.

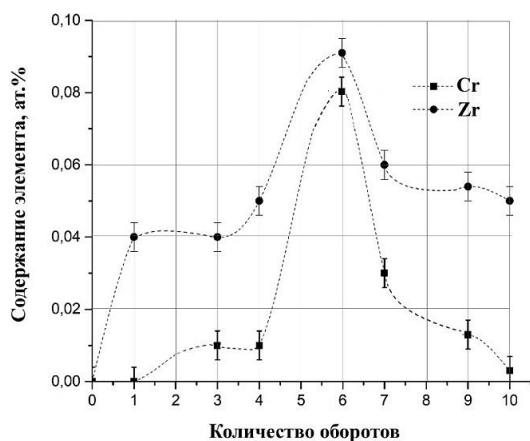


Рисунок 3 – Изменение концентрации ТР Cr и Zr в процессе КВД (расчетные данные).

структурных уровнях: мезоскопическом – методами РЭМ и микроскопическом – методами ПЭМ.

РЭМ позволяет увидеть, что с 1 по 4 оборот КВД происходит вытягивание и механический разлом частиц вторых фаз, в ходе которого образуются острые грани, что определяет неравновесное состояние частиц (рисунок 4). Исследования при помощи ПЭМ свидетельствуют о том, что в частицах вторых фаз может происходить либо дислокационный сдвиг с образованием ступенек на поверхности раздела фаз, либо полный разлом частиц.

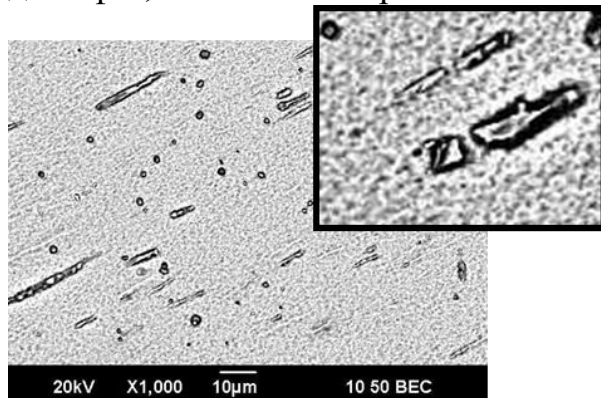


Рисунок 4 – Квазихрупкое разрушение частиц вторых фаз при 1 обороте КВД (РЭМ).

Характер поведения концентрации ТР сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД является немонотонным, что связано с фазовыми превращениями. Соответственно, это должно заметным образом отражаться на характеристиках ансамбля частиц вторых фаз и механических свойствах сплава.

Для сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с исходно низкой концентрацией ТР анализ изменения плотности расположения и размера частиц вторых фаз в результате КВД проводился на 2

Исследование плотности распределения наноразмерных частиц (ПЭМ, угольные реплики) показало (рисунок 5), что в исходном состоянии мелких частиц размером 10 нм практически не наблюдается, что обусловлено длительным старением материала и формированием ансамбля крупных частиц. На 4 обороте пик, приходящийся на размер частиц 10 нм обусловлен, по всей видимости, разломом более крупных частиц. К 6

обороту происходит деформационно-индуцированное растворение и крупных, и наноразмерных частиц, имеющих нерегулярную форму и высокую степень неравновесности интерфейса, поэтому общее количество наблюдаемых частиц уменьшается. После этого, на 7 обороте, происходит деформационно-стимулированный распад ТР с образованием наноразмерных частиц (10 нм) равновесной формы.

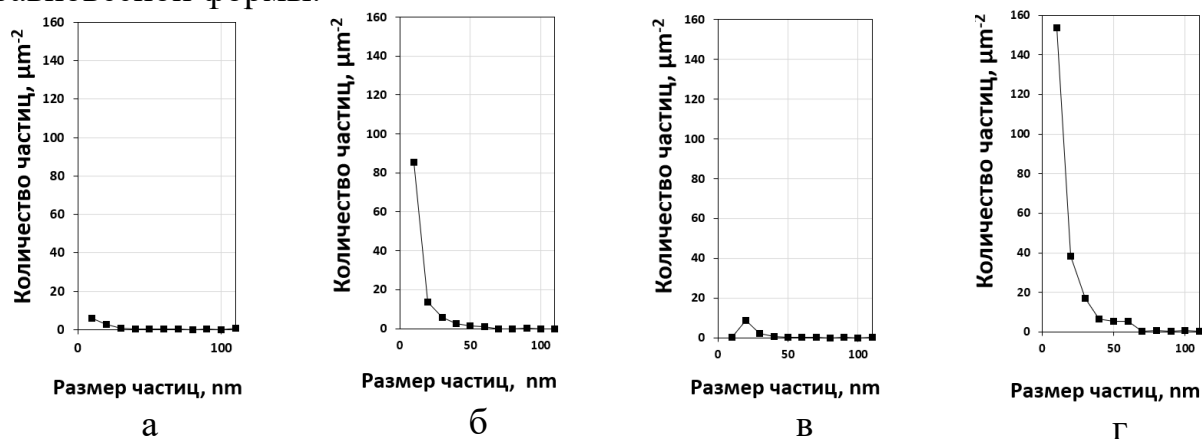


Рисунок 5 – Графики изменения плотности распределения частиц: а – исходное состояние, б – 4 оборота, в – 6 оборотов, г – 7 оборотов

Как показано выше, уже при 4 обороте КВД средний размер фрагментов матрицы в сплаве составляет около 130 нм и к 7 обороту достигает 90 нм. Отсюда следует, что изменение механических характеристик сплава является результатом изменения количественных характеристик ансамбля частиц вторых фаз и состояния ТР при КВД.

Измерения микротвердости и предела прочности при растяжении после КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr (рисунок 6) показали немонотонное поведение этих величин, коррелирующее с изменением структуры.

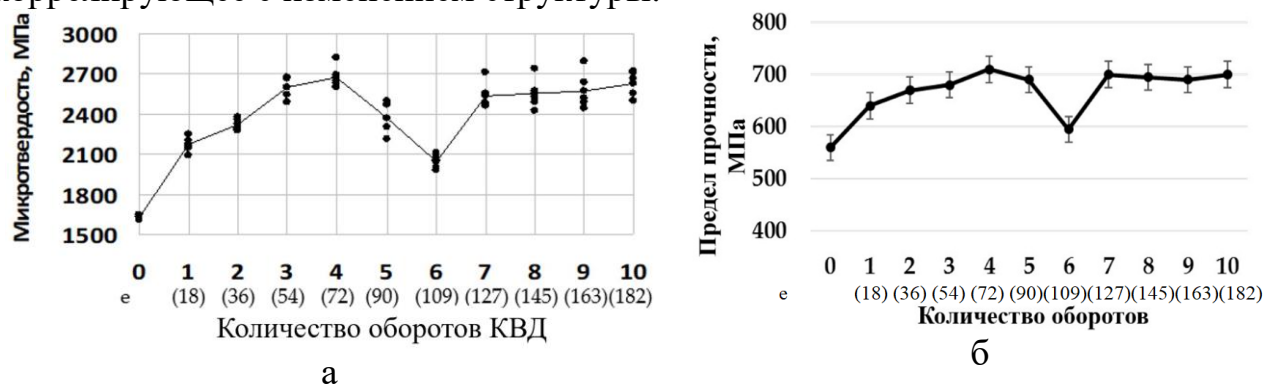


Рисунок 6 – Кривые микротвердости (а) и предела прочности при растяжении (б) сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в зависимости от числа оборотов при КВД

Была проведена оценка вкладов механизмов в упрочнение сплава, подвергнутого КВД. В качестве параметра, характеризующего упрочнение материала, использовали условный предел текучести $\sigma_{0,2}$. Известно, что условный предел текучести можно определить уравнением: $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{m.p.} + \Delta\sigma_{д.у.} + \Delta\sigma_{\delta} + \Delta\sigma_{\epsilon}$ (3), где σ_0 – напряжение трения решетки (для меди $\sigma_0 = 6$ МПа), $\Delta\sigma_{m.p.}$ –

твердорастворное упрочнение, $\Delta\sigma_{д.у.}$ – дисперсионное упрочнение, $\Delta\sigma_{\delta}$ – дислокационное упрочнение, $\Delta\sigma_z$ – зернограничное упрочнение.

Твердорастворное упрочнение рассчитывалось по формуле $\Delta\sigma_{Т.Р.} = G\delta_L^2 C_L$ (4), где G – модуль сдвига матрицы, δ_L -параметр размерного несоответствия: $\delta = (r_L - r_M) / r_M$ (5), где r_L – атомный радиус растворенного элемента, r_M – атомный радиус матричного металла, C_L - атомная концентрация легирующего элемента. Вклад дисперсионного упрочнения определяли по формуле Орована: $\Delta\sigma_{ДУ} = 0,85 \frac{Gb}{2\pi(l-d)} \Phi \ln(\frac{l-d}{2b})$ (6), где b – вектор Бюргерса, l – среднее расстояние между центрами частиц, d – средний размер частиц. Вклад дислокационного упрочнения: $\Delta\sigma_D = \alpha m G b \sqrt{\rho_D}$ (7), где α - параметр междислокационного взаимодействия, m - ориентационный коэффициент, ρ_D – плотность дислокаций. Для количественного описания вклада зернограничного упрочнения использовалось уравнение Холла–Петча: $\sigma_{GB} = kD^{-1/2}$ (8), где D – размер зерна (фрагмента), k – коэффициент, характеризующий материал и состояние границ. Значения параметров представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры для расчета вкладов в упрочнение (литературные данные)

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
σ_0	6 МПа	ν	0,37	r_{Cu}	$128 \cdot 10^{-12}$ м
G	$42,1 \cdot 10^3$ МПа	α	0,15	r_{Cr}	$130 \cdot 10^{-12}$ м
C_{Cr}	0,890 % ат.	m	3,1	r_{Zr}	$139 \cdot 10^{-12}$ м
C_{Zr}	0,105 % ат.	b	$2,56 \cdot 10^{-10}$ м	k_3	200 МПа/мкм

Разделение вкладов границ зерен и субзерен в упрочнение является весьма сложной задачей, тем более для наноструктурированного материала, полученного методом КВД. Анализ работ, посвященных кручению под высоким давлением свидетельствует, что при реализуемых больших степенях деформации $e \gg 1$ формируются преимущественно высокоугловые границы

Таблица 2 – Переменные параметры, полученные в ходе эксперимента

Параметр	КВД 4 об.	КВД 6 об.	КВД 7 об.
$\rho_D, 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (по РСА)	9,05	12,85	11,35
$D, 10^{-9} \text{ м}$ (по ПЭМ)	130	120	90
$l, 10^{-9} \text{ м}$ (по ПЭМ)	95	285	66
$d, 10^{-9} \text{ м}$ (по ПЭМ)	10	22	10

Как было установлено ранее (рисунок 1, 4, таблица 2), к 4 обороту увеличивается количество наноразмерных частиц и возрастает прочность, что хорошо коррелирует с расчетами вклада дисперсионного упрочнения, доля которого составляет около 45%. В тоже время вклад твердорастворного упрочнения незначителен.

Уменьшение количества частиц, снижение микротвердости, прочности и электропроводности к 6 обороту свидетельствует о том, что доминирует деформационно-индуцированное растворение частиц. В результате вклад дисперсионного упрочнения уменьшается примерно в 2 раза, а доли вкладов зернограницного, твердорастворного, дислокационного упрочнения возрастают (таблица 3).

Таблица 3 – Вклады механизмов упрочнения

Вид обработки	Вклад механизмов упрочнения МПа / %					Условный предел текучести, МПа / %
	Трение решетки	Дислокационное упрочнение	Зернограницное упрочнение	Твердорастворное упрочнение	Дисперсионное упрочнение	
КВД 4 об.	6/≈1	150/19	277/35	0,7/>1	350/45	784/100
КВД 6 об.	6/≈1	179/29	289/46	35/6	132/21	623/100
КВД 7 об.	6/≈1	168/18	289/30	0,8/>1	489/51	953/100

Четвертая глава посвящена анализу совокупности полученных экспериментальных данных о структурно-фазовых превращениях в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr с исходно низкой концентрацией твердого раствора при наноструктурировании методом КВД, в том числе механизмов деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз.

Предложена феноменологическая модель наблюдаемых явлений. Для исходного крупнозернистого состояния сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с низкой концентрацией ТР характерна высокая плотность крупных (1-2 мкм) частиц вторых фаз (рисунок 7а). При КВД на первых этапах (от 1 до 4 оборотов) происходит деформация и измельчение этих частиц путем механического разлома (рисунок 7б) с образованием острых граней и повышенной поверхностной энергии. По мере исчерпания количества частиц, способных к измельчению, на 5 и 6 оборотах возрастает активность процесса растворения неравновесных областей (граней) по границе раздела фаз (рисунок 7в) в соответствии с известным уравнением (9). Уравнение (9) устанавливает зависимость температуры растворения изолированной частицы от радиуса ее кривизны и поверхностной энергии границы раздела фаз:

$$\Delta T_m(x) = T_m^\infty - T_m(x) = T_{mB} \frac{2\sigma_{sl}}{H_f \rho_S R} \quad (9),$$

где σ_{sl} - поверхностная энергия, R - радиус кривизны поверхности раздела фаз (границы частицы). Из уравнения (9) следует, что с уменьшением R активность растворения частиц увеличивается.

По мере снижения неравновесности поверхностей частиц и насыщения твердого раствора при последующей деформации до 7 оборотов (рисунок 7г), реализуется процесс деформационно-стимулированного распада ТР, при котором образуются новые наноразмерные частицы (~10 нм) равновесной формы.

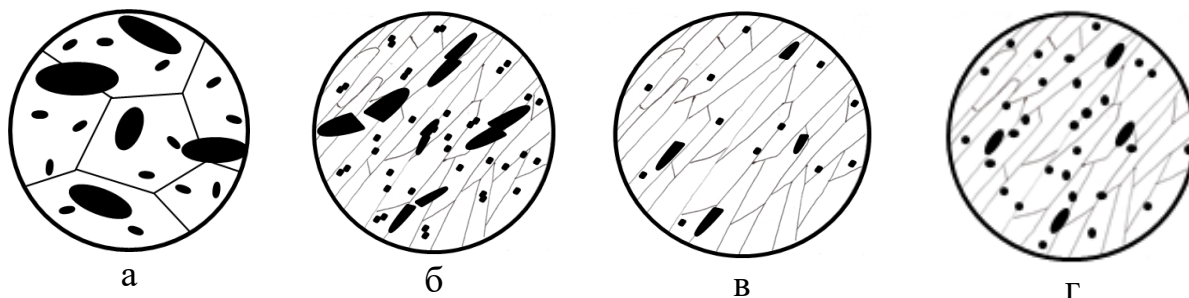


Рисунок 7 – Модельное представление: а) исходное состояние; б) 1-4 оборота; в) 5-6 оборотов; г) 7 оборотов

Используя количественные данные, полученные при помощи ПЭМ, и формулу по определению коэффициента диффузии $L = \sqrt{Dt}$ (10), была проведена оценка коэффициента диффузии атомов хрома в наноструктурированной медной матрице в условиях протекания деформационно-стимулированного распада ТР при КВД. Расчет показал, что в процессе деформации 7 оборотов ($\epsilon=127$) коэффициент диффузии составляет $2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. Данное значение эквивалентно коэффициенту диффузии хрома в медной матрице при температуре 550 °С.

Таким образом исходное состояние и условия интенсивной пластической деформации определяют характер деформационно-индуцированного растворения и деформационно-стимулированного распада пересыщенного твердого раствора, ускоренное появление и рост частиц вторых фаз. В свою очередь, формирование ультрамелкозернистой/наноразмерной структуры и ансамбля наноразмерных дисперсных частиц определяют свойства сплава, в частности появление высокой прочности и электропроводности.

Основные результаты и выводы:

Таким образом по результатам работы показано, что в условиях интенсивной пластической деформации инициируются процессы механического измельчения частиц вторых фаз, их деформационно-индуцированного растворения, а также процесс деформационно-стимулированного распада пересыщенного твердого раствора. Перечисленные фазовые процессы в своей синергии могут оказывать существенное влияние на формирование высоких механических свойств и электропроводности сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, что необходимо учитывать при разработке режимов обработки деформационными методами, основанными на

принципах ИПД, для достижения комплекса высоких свойств. По результатам работы установлены зависимости изменения физико-механических свойств от структурных характеристик и сформулированы выводы.

1. При КВД образцов сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, предварительно состаренных при температуре 450 °С, наблюдается немонотонное поведение чувствительных к фазовым превращениям характеристик: электропроводности и параметра решетки медной матрицы. Основной вклад в изменение этих величин вносит изменение концентрации растворенных легирующих элементов. Максимальная концентрация ТР в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr достигается при 5-6 оборотах КВД, а с дальнейшим ростом числа оборотов наблюдается ее снижение и дальнейшая стабилизация.

Наблюдаемое немонотонное изменение концентрации ТР является необычным явлением для диффузионно-контролируемых процессов. Происходящее на начальной стадии деформирования измельчение частиц вторых фаз вызывается, вероятно, их квазихрупким разломом в полях напряжений дислокационных скоплений. Таким образом, состояние частиц определяется как диффузионными процессами, так и непосредственно интенсивной пластической деформацией (ИПД).

2. Анализ эволюции ансамбля частиц вторых фаз – изменение плотности распределения и морфологии наблюдаемых частиц на разных структурных уровнях – показал следующее: после первых оборотов КВД плотность наноразмерных 100 частиц (~10 нм) возрастает, увеличиваясь примерно на порядок к четвертому обороту – до 85 мкм⁻²; при 6 оборотах наноразмерные частицы практически исчезают, при 7 оборотах их плотность опять растет и достигает ~160 мкм⁻².

Сопоставление этих данных с изменением плотности распределения и морфологии, наблюдаемых в РЭМ более крупных частиц, позволяет заключить, что первоначальный рост плотности наноразмерных частиц связан с разрушением крупных. Минимум плотности наноразмерных частиц при 6 оборотах совпадает с максимумом концентрации ТР, а последующее возрастание их количества – с уменьшением концентрации ТР.

3. Микротвердость образцов в исходном состоянии составляет 1660 МПа, и быстро возрастает с увеличением накопленной степени деформации, достигая максимума 2650 МПа на 4 оборотах, после чего проходит через локальный минимум 2000 МПа на 6 оборотах. Расчеты прочности по вкладам структурных параметров, основанные на измеренных значениях размеров зерен, плотности частиц и дислокаций, концентрации твердого раствора, показывают удовлетворительное согласие с наблюдаемой немонотонностью изменения механических характеристик сплава.

4. Результаты данной работы, на примере сплава системы Cu-Cr-Zr, демонстрируют важную роль условий КВД в процессах деформационно-индуцированного растворения вторых фаз. Проявление эффекта немонотонности фазовых превращений при КВД в данной работе связано с особенностями ансамбля частиц в исходном состоянии сплава. Это объясняет отсутствие наблюдений подобного поведения в экспериментах, выполненных на сплавах сходного состава, но имевших иное исходное состояние.

5. Предложена феноменологическая модель фазовых превращений, которая объясняет немонотонный процесс растворения-выделения частиц вторых фаз сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в условиях КВД. На начальных этапах КВД приводит к разлому частиц вторых фаз и создает фрагменты с острыми ребрами, которые начинают активно растворяться вследствие эффекта Гиббса-Томсона. Поскольку набор фрагментированных частиц нестационарен, но пополняется за счет разрушения, скорость процессов растворения и выделения сравнивается при некотором неравновесном значении концентрации, вследствие чего появляется локальный максимум. С дальнейшим увеличением деформации концентрация ТР снижается в результате деформационно-стимулированного распада и стабилизируется при более низком ее значении.

6. Происходящие в процессе кручения под высоким давлением механическое измельчение исходных частиц вторых фаз до нанометрических размеров в состоянии сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с низкой концентрацией ТР, а также деформационно-индуцированное растворение частиц неравновесной формы с формированием ТР и его последующий динамический распад с формированием ансамбля наноразмерных частиц в ультрамелкозернистой матрице сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr ведут к повышению предела прочности до 700 МПа и восстановлению значений электропроводности до 80 % IACS.

7. Оценка, проведенная на основании экспериментальных данных об эволюции ансамбля частиц вторых фаз сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr показала, что коэффициент диффузии хрома в медной матрице при 7 оборотах КВД составил $2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. Установленное значение эквивалентно коэффициенту диффузии при температуре 540-550 °С, что свидетельствует о значительной активизации диффузионных процессов при КВД.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ:

1. **Аксенов Д.А.**, Фаизова С.Н. Влияние исходного состояния сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr на изменение структуры и свойств при кручении под высоким давлением / Materials.Technologies.Design. –2025. –V.7. №1(20). –С.5-13. (К3, ВАК 2.6.6.).
2. **Аксенов Д.А.**, Фаизова С.Н., Фаизов И.А. Вклад механизмов упрочнения при немонотонном изменении свойств в сплаве Cu–0,6Cr–0,1Zr при кручении под высоким давлением / Frontier Materials & Technologies. –2022. –Т. 3. № 1 –С.23-32. (К2, ВАК 2.6.6.).
3. Faizova S. N., **Aksenov D.A.**, Faizov I. A., Nazarov K. S. Unusual kinetics of strain-induced diffusional phase transformations in Cu-Cr-Zr alloy / Letters on Materials. – 2021. –V. 11. No. 2. – P. 218-222. (К1, ВАК 2.6.6.).
4. Фаизова С.Н., Рааб Г.И., Зарипов Н.Г., **Аксенов Д.А.**, Фаизов И.А. Физические аспекты формирования высокопрочного состояния дисперсионно-упрочняемых сплавов при интенсивной пластической деформации кручением / Физическая мезомеханика. – 2015. –Т. 18. № 4. –С. 87-93. (Scopus Q2, ВАК).
5. Фаизов И.А., Мулюков Р.Р., **Аксенов Д.А.**, Фаизова С.Н., Землякова Н.В., Cardoso K.R., Zeng Y. Растворение частиц вторых фаз в низколегированном

медном сплаве системы Cu-Cr-Zr при обработке методом равноканального углового прессования / Письма о материалах. –2018. –Т. 8. № 1 (29). – С. 110-114. (К1, ВАК 2.6.6.).

6. Фаизов И.А., Рааб Г.И., Фаизова С.Н., Зарипов Н.Г., **Аксенов Д.А.** Роль фазовых превращений в эволюции дисперсных частиц в хромовых бронзах при равноканальном угловом прессовании / Письма о материалах. – 2016. –Т. 6. № 2 (22). –С. 132-137. (К1, ВАК 2.6.6.).

Научные публикации в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Web of Science, Scopus:

7. Faizov I., Raab G., **Aksenov D.** Contributions of various strengthening mechanisms to the flow onset stress in the ECAP-processed Cu-Cr-Zr alloy / Key Engineering Materials. – 2017. –V. 743. –P. 197-202. (Scopus Q4).
8. **Aksenov D.A.**, Asfandiyarov R., Raab G. I., Isyandavletova G. B. Features of the physico-mechanical behavior of UFG low-alloyed bronze Cu-1Cr-0.08Zr produced by severe plastic deformation / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. –2017. –V.179, conf.1. (Scopus).

Соискатель



Аксенов Д.А.

Аксенов Денис Алексеевич

**НЕМОНОТОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ СПЛАВА Cu-0,6Cr-0,1Zr**

Специальность

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук