

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное
подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Фаизова Светлана Никитична

Уфа – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы.....	13
1.1 Медные материалы	13
1.1.1 Низколегированные медные сплавы	13
1.1.2 Многокомпонентные хромовые бронзы	15
1.2 Структура и свойства меди и ее сплавов после ИПД	20
1.2.1 Деформация кручением под высоким гидростатическим давлением	21
1.2.2 Структура и свойства меди после ИПД	22
1.2.3 Структура и свойства медных сплавов после ИПД	26
Глава 2. Материалы и методы исследования	40
2.1. Материал исследования	40
2.2 Методика подготовки исходного состояния исследуемых материалов	40
2.3 Методика проведения кручения под высоким давлением.....	41
2.4 Область исследования	42
2.5 Методика подготовки образцов для металлографического анализа	44
2.6 Методика химического анализа	45
2.7 Методика получения тонких фольг для исследования методом ПЭМ	45
2.8 Методика получения экстракционных угольных реплик	45
2.9 Металлографический анализ	46
2.10 Методика оценки размера зерен и фрагментов.....	47
2.11 Методика определения среднего расстояния между частицами и плотности распределения	47
2.12 Методика измерения микротвердости.....	48
2.13 Методика испытаний на растяжение	49

2.14 Методика измерения удельной электропроводности	50
2.15 Методика рентгеноструктурного анализа	50
2.16 Калориметрические исследования.....	51
2.17 Определение точности статистической оценки	51
Глава 3. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на изменения структуры и свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии с низкой концентрацией твердого раствора	53
3.1 Формирование структуры и свойств исходного состояния технически чистой меди и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr	53
3.1.1 Технически чистая медь марки М1	53
3.1.2 Сплав Cu-0,6Cr-0,1Zr.....	54
3.2 Влияние кручения под высоким давлением на эволюцию структуры и свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr.....	59
3.2.1 Исследование микроструктуры и свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии пересыщенного твердого раствора.....	59
3.2.2 Исследования микроструктуры меди и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состаренном состоянии в процессе КВД	61
3.2.3 Влияние накопленной деформации на изменение структурно-чувствительных характеристик сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr	65
3.3 Влияние интенсивной пластической деформации на эволюцию ансамбля частиц вторых фаз	70
3.4 Изменение механических характеристик сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД и при пост-деформационном старении	77
3.5 Расчет и анализ вкладов механизмов упрочнения при немонотонном поведении физико-механических свойств при КВД	80
3.6 Выводы по главе 3	83

Глава 4. Модель фазовых превращений при наноструктурировании сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии с низкой концентрацией твердого раствора	86
4.1 Интерпретация модели немонотонного изменения концентрации твердого раствора при интенсивной пластической деформации	86
4.2 Оценка коэффициента диффузии хрома в медной матрице в процессе деформационной обработки методом КВД с помощью метода экстракционных угольных реплик	94
4.3 Выводы по главе 4	97
Заключение	99
Список сокращений и условных обозначений.....	102
Список литературы	103

ВВЕДЕНИЕ

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 удается получать наноструктурированные состояния, обладающие уникальным комплексом физико-механических свойств [1]. 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 [2]. 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 [3-7]. 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-индукционное 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 [8, 9]. Однако закономерности воздействия КВД на предварительно состаренный сплав Cu-Cr-Zr, равно как и кинетика деформационно-индукционного 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 [10, 11]. В связи с этим особое внимание следует уделять явлениям динамического старения и деформационно-индукционного 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 предплавильной 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 использованы 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 накапленной 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

твёрдого раствора, а при $e>125$ происходит распад пересыщенного твёрдого 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 иnanoструктурные 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 Symposiumon 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.

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Медные материалы

Медь является одним из важнейших металлов благодаря высокой электро- и теплопроводности. Следует отметить, что медь характеризуется высокой технологичностью и значительной коррозионной стойкостью, что в совокупности с относительно невысокой стоимостью предопределяет её широкое применение в различных секторах электротехнической промышленности.

При традиционных методах деформационной обработки (прокатка, волочение, прессование и др.) в меди происходит существенная фрагментация зернистой структуры, которая принимает как правило полосовой вид, а также увеличивается разориентировка зерен.

При нагреве (отжиге) деформированной меди выше 180 °C начинают развиваться процессы полигонизации и рекристаллизации, что может привести к формированию новой структуры [12]. При повышении температуре в меди может возникать перегрев, характеризующийся резким ростом зерна и соответственно столь же резким снижением прочностных характеристик. При температурах близких к температуре плавления происходит окисление границ (при отжиге на воздухе) образца и их оплавление.

Легирующие и примесные элементы существенно влияют на физико-механические характеристики меди. Даже небольшое содержание примесей заметно снижают электропроводность и теплоемкость меди и могут приводить ухудшению способности к деформационной обработке.

1.1.1 Низколегированные медные сплавы

Медные сплавы с низким содержанием легирующих элементов на фоне остальных бронз и латуней выделяет уникальное сочетание как высоких прочностных свойств, так и высоких значений электропроводности. К тому же,

такие сплавы могут проявлять повышенную жаростойкость [13]. К этому классу высокопроводящих бронз относят сплавы при доле легирования не более 5% [14, 15].

Невысокая прочность меди является ее существенным недостатком как конструкционного материала. Существует два основных метода повышения прочности меди. Первый это деформационная обработка, которая может позволить за счет наклена увеличить прочность меди практически вдвое (рисунок 1.1). При этом деформация оказывает несущественное влияние на электропроводность. Однако из-за низких температур рекристаллизации меди ($150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$), деформационную обработку не следует проводить в горячих условиях (рисунок 1.2). Примеси и степень деформации определяют температуру начала рекристаллизации медных сплавов.

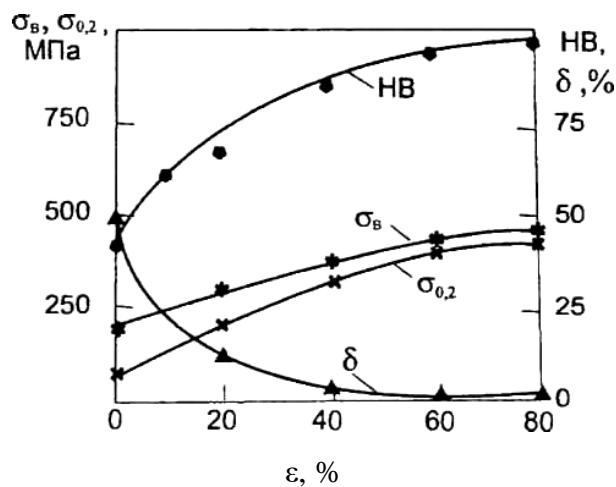


Рисунок 1.1 – Изменение механических свойств технически чистой меди [14]

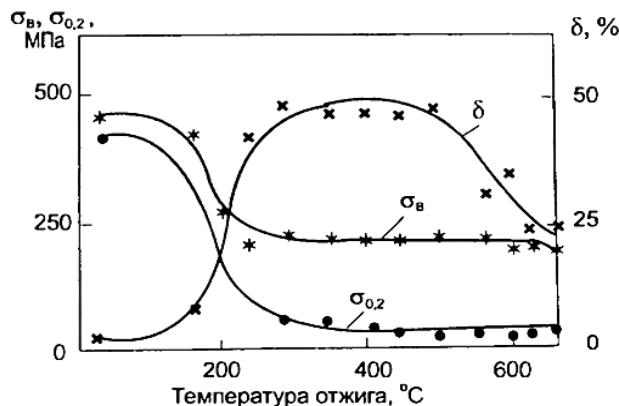


Рисунок 1.2 – Механические свойства меди. Деформация -40% , отжиг 1 час [14]

Вторым подходом повышения прочности меди является ее легирование. При этом для получения высокоэлектропроводных медных сплавов стоит учитывать характеристики легирующего элемента и его весовое содержание. Наименьшее влияние на электропроводность оказывают кадмий и серебро. Низколегированные сплавы систем Cu-Cd и Cu-Ag относят к деформационно-упрочняемым [2, 16, 17]. В таких сплавах важную роль в упрочнении играют твердые растворы и деформационная обработка.

Твердорастворное упрочнение для высокоэлектропроводных медных сплавов малоэффективно ввиду того, что атомы легирующих элементов находятся в решетке медной матрицы, и значения электро- и теплопроводности будут снижаться. В этой связи дисперсионное упрочнение медных сплавов более обоснованным, т.к. в процессе старения образуются частицы второй фазы, и искажения медной решетки уменьшаются.

Как правило, наилучшее сочетание прочности и электропроводности для медного сплава достигается при комплексном легировании. При этом легирование двумя или более элементами может воздействовать на электропроводность меди меньше, чем каждый элемент в отдельности.

1.1.2 Многокомпонентные хромовые бронзы

Из высокоэлектропроводных медных сплавов наибольшее распространение получили низколегированные хромциркониевые бронзы. В соответствии с современными представлениями, в структуре данных сплавов в состоянии равновесия с твёрдым раствором фиксируются фазы, относящиеся к системам меди с хромом и цирконием [18–21]. В сплаве системы Cu-Cr-Zr при температурах ниже 960 °C (см. рисунок 1.3), наблюдается четыре фазовые области [22]:

- 1) твёрдый раствор хрома и циркония в медной матрице;
- 2) двухфазные области $\alpha + Cr$ и $\alpha + Cu_5Zr$;
- 3) трёхфазная область $\alpha + Cr + Cu_5Zr$;
- 4) эвтектика $LA \alpha + Cr + Cu_5Zr$ (963 °C).

Растворимость хрома и циркония в медной матрице при комнатной температуре крайне низка, однако с увеличением температуры наблюдается её существенный рост (рисунок 1.3). В этой связи низколегированные сплавы тройной системы Cu-Cr-Zr, используемые для реализации механизма дисперсионного упрочнения, подвергаются процедуре старения. Следует отметить, что кинетика старения подобных сплавов в значительной мере определяется концентрацией циркония, находящегося в твёрдом растворе. При этом введение циркония в количестве, не превышающем 0,15 % масс., не оказывает влияния на природу фаз, выделяющихся в процессе старения.

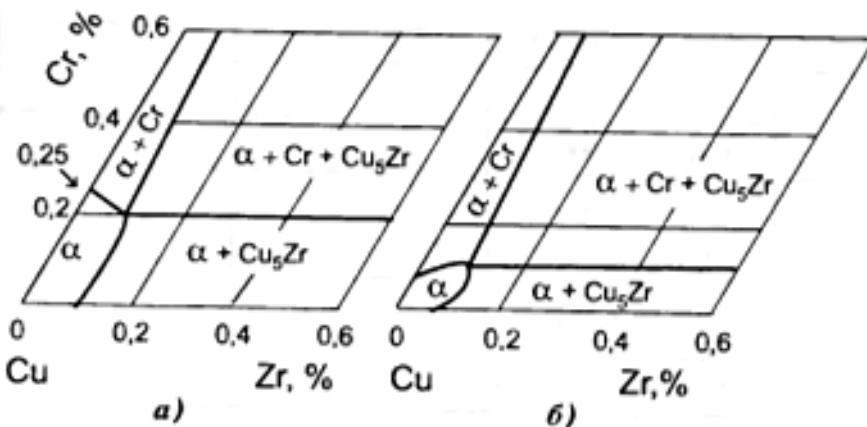


Рисунок 1.3 – Изотермические разрезы медного угла диаграммы состояния системы Cu-Cr-Zr при температурах 950 °C (а) и 700 °C (б) [14]

Исследования [23-25] низколегированных хромовых и хромциркониевых бронз в закаленном состоянии показали, что при содержании циркония в пределах 0,1% в процессе старения не приводит к формированию нового типа фаз. При этом в рассматриваемых бронзах наблюдались частицы в форме стержней, ориентированных по направлению матрицы <110> [15, 23-25].

Легирование цирконием хромовой бронзы приводит к уменьшению размера частиц хромовой фазы при старении. Наблюдаемый эффект можно объяснить уменьшением скорости диффузии хрома в меди. В работе [15] установлено уменьшение размера частиц хрома в тройном сплаве на 40 % относительно двойного. При повышенном содержании циркония в хромциркониевых бронзах установлено наличие частиц чистого хрома и фазы Cu₅Zr [18]. При этом

дисперсность и плотность частиц вторых фаз в сплаве системы Cu-Cr-Zr выше чем в двойных сплавах [26, 27].

В сплавах второго поколения количество циркония уменьшилось до значений 0,1-0,15 % (вес.) [20]. Повышенные характеристики прочности и жаростойкости данных классов бронз обусловлены высокой дисперсностью частиц вторых фазы и наличием в твердом растворе циркония.

Исходное состояние в существенной мере влияет на кинетику распада ТР и образования частиц вторых фаз при старении. На рисунке 1.4 С-кривые позволяют установить характер образования частиц вторых фаз. Когда сплав Cu-0,50%Cr-0,54%Zr подвергается закалке и старению наблюдается процесс гомогенного выделения хромовых частиц (Рисунок 1.4, кривая 1).

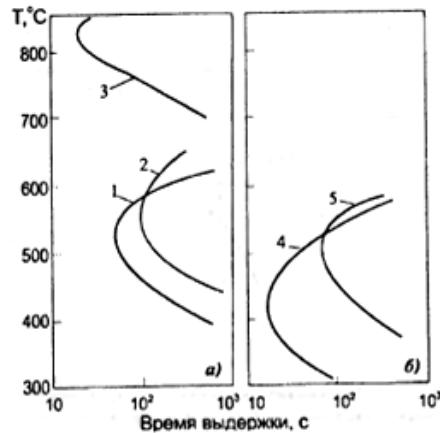


Рисунок 1.4 – Диаграмма изотермического превращения твердого раствора в сплаве Cu - 0,50% Cr - 0,54% Zr, построенная для режимов обработки [14]:
а – закалка в воду и последующий изотермический отжиг; б – закалка в воду.

Кривая 2 на рисунке 1.4 свидетельствует о гомогенном характере образования интерметаллидной фазы Cu_5Zr . Выше 700 °C частицы хрома будут образовываться уже по гетерогенному механизму (кривая 3).

Очередная стадия распада твёрдого раствора в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr характеризуется гомогенным механизмом выделения хромовых частиц аналогично протекающим процессам в двойном сплаве системы Cu-Cr.

Важно отметить, что деформационная обработка, проводимая после стадии закалки, направлена на дополнительное упрочнение сплава за счёт увеличения концентрации дефектов кристаллической решётки [28–35], что подтверждается

результатами сравнительных испытаний хромовой бронзы и сплава системы Cu-Cr-Zr (рисунок 1.5).

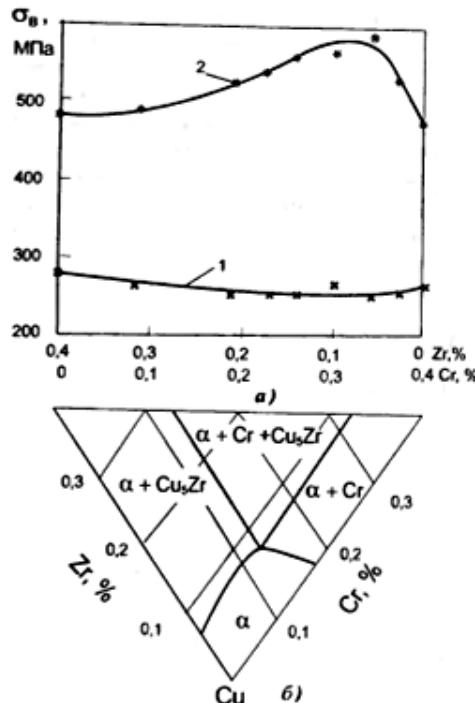


Рис. 1.5 – Изменение предела прочности сплава системы Cu-Cr-Zr при различном содержании хрома и циркония [14]:

а - при суммарном содержании легирующих элементов 0,4%; б - изотермический разрез диаграммы состояния системы Cu-Cr-Zr.

Известно, что при старении дисперсные частицы хрома эффективнее упрочняют медную матрицу и повышают жаропрочность, чем частицы состава Cu₅Zr [18], т.к. хромовая фаза тугоплавкая и не содержит атомы матричной фазы.

Как можно видеть из рисунка 1.5 хромовая бронза демонстрирует более высокие прочностные показатели относительно циркониевой бронзы. Нужно отметить, что добавление всего 0,1%Zr к хромовой бронзе ведет к наилучшим показателям прочности тройного сплава. Основным фактором, способствующим увеличению прочности при введении в двойной сплав Cu-0,3%Cr добавки циркония около 0,1 %, является более интенсивное диспергирование хромовых частиц. В результате наблюдается перераспределение как плотности, так и размеров выделяющихся частиц, что существенно увеличивает эффект дисперсионного упрочнения [36–38].

В работах [23-25, 39-44] показано, что в процессе распада пересыщенного ТР хрома в сплавах систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr выделение хромосодержащих частиц осуществляется в несколько этапов: пересыщенный твердый раствор – зоны Гинье-Престона (ГП) (фазы, обогащенные хромом с ГЦК решеткой) – ГЦК хромовая фаза – упорядоченная хромовая фаза – ОЦК хромовая фаза

Peng L. et al. [23] и Cheng J.Y. et al. [24] установили, что при старении сплава при 450 °C зоны Гинье-Престона, обогащенные атомами хрома, имеют преимущественно сферическую форму. За первые 5 минут отжига их размер достигает 1-2 нм, а после 4 ч - 5 нм. Важно отметить, что при сохранении исходной сферической формы зона ГП трансформируется в упорядоченную ГЦК-структуре медной матрицы с ориентационным соотношением типа куб-куб. Кристаллографические плоскости упорядоченной фазы ГЦК-хрома, как и зоны Гинье-Престона, ориентируются вдоль упорядоченных плоскостей {110}Cu, в следствие чего на первых этапах формирования частица хрома когерентна с медной матрицей.

Авторы Chbihi A., Sauvage X., Blavette D. [25] методами просвечивающей электронной микроскопии и атомной томографии провели исследование характеристик наноразмерных выделений в сплаве Cu-1%Cr-0,1%Zr. Было выделено три основных типа частиц: сферические, состоящие наполовину из меди, эллипсоидные, содержащие около 20% меди, и пластинчатые, содержащие около 10% меди. Анализ энталпии образования частиц с ОЦК и ГЦК типом решетки в зависимости от концентрации хрома, показал, что при малых концентрациях хрома на границе частица-матрица частицам вторых фаз выгоднее иметь ГЦК структуру, а с повышением концентрации хрома энергетически более выгоднее становится перестроение в ОЦК решетку (рисунок 1.6).

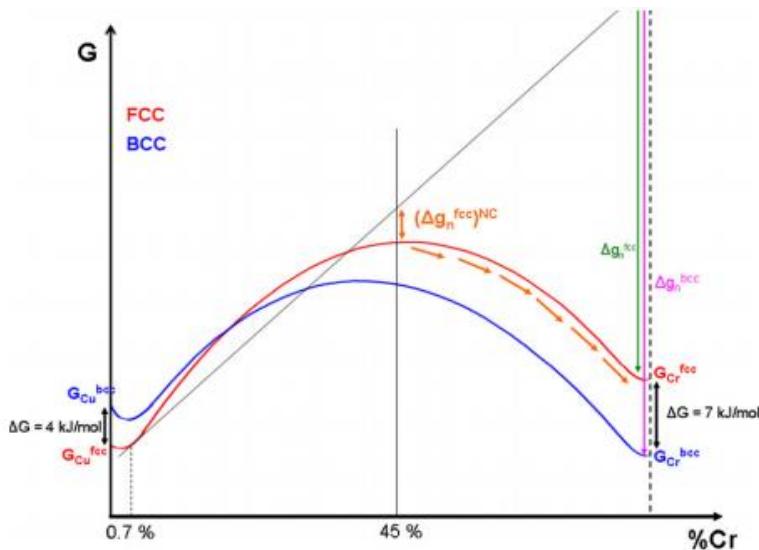


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение кривых свободной энталпии ГЦК и ОЦК фаз системы Cu-Cr [25]

Таким образом, несмотря на то, что равновесные диаграммы для сплавов системы Cu-Cr и Cu-Cr-Zr описаны давно, однако, исследования последних лет, выполняемые на новых современных приборах высокого разрешения, обнаруживают новые особенности структурно - фазовых превращений, происходящих даже при обычных отжигах.

1.2 Структура и свойства меди и ее сплавов после ИПД

В настоящее время активное развитие получают методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Они позволяют существенно повысить прочность за счет существенного измельчения элементов структуры вплоть до 100 нм. К традиционным методам в первую очередь относят кручение под высоким давлением (КВД), равноканальное угловое прессование (РКУП) и всестороннюю ковку [45-48]. В настоящее время разработано большое количество более технологичных деформационных схем, основанных на принципах ИПД [49-51]. При этом в условиях высоких напряжений в дисперсионно-упрочняемых сплавах при ИПД может происходить изменение механизмов трансформации структуры и характера фазовых превращений (растворение-выделение).

1.2.1 Деформация кручением под высоким гидростатическим давлением

На рисунке представлена принципиальная схема кручения под высоким давлением (КВД), которая является развитием известной идеи наковальни Бриджмена. Данный метод можно рассматривать в качестве модельного, так как он позволяет проводить деформацию в критических для материала условиях. Исходные заготовки для КВД представляют собой диски. Данный технологический процесс предусматривает установку образца между двумя бойками с последующей подачей давления P . В условиях приложенного давления нижний бойёк начинает вращаться, инициируя деформацию по сдвиговой схеме за счёт действия сил поверхностного трения. Благодаря созданию условий квазигидростатического сжатия, удаётся избежать разрушения материала даже при экстремально высоких степенях деформации. Данный метод интенсивной пластической деформации демонстрирует высокую эффективность формирования ультрамелкозернистых и наноструктур без нарушения целостности образца [45-48].

Для многих металлов, таких как медь, железо, титан, алюминий и др. был установлен предел измельчения зеренной структуры при КВД [52-59]. После 5 оборотов увеличение степени деформации не приводит к дальнейшему измельчению.

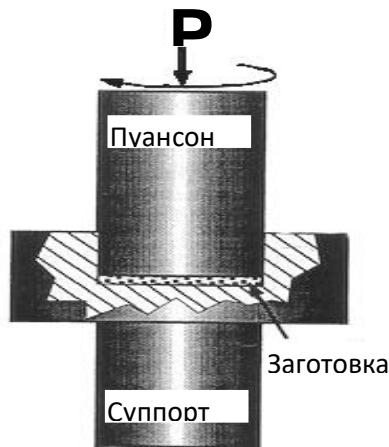


Рисунок 1.7 – Схема деформации кручением под высоким давлением [1]

1.2.2 Структура и свойства меди после ИПД

Пластическая деформация является одним из основных методов упрочнения материалов, при этом происходит изменение их структуры и свойств. В чистых металлах и сплавах структурные изменения под действием деформации происходят по-разному. Если в первом случае основным процессом будет измельчение зерна, связанное с перестройкой дислокационных полос, проскальзыванием, выстраиванием дислокационных стенок и аннигиляцией, то в случае сплавов получается сложное взаимовлияние дислокационной структуры со структурными элементами второй фазы (сегрегации, частицы и др. структурные элементы).

В качестве модельного материала часто применяется чистая медь. Этот металл имеет ГЦК решетку, достаточно пластичен, имеет высокую электропроводность и теплопроводность. Во время деформации протекают процессы скольжения и перестройки дислокационной структуры [60-62]. В случае монокристалла на первом этапе происходит одиночное и множественное скольжение дислокаций. В случае одиночного или легкого скольжения на поверхности кристалла можно наблюдать параллельные следы одной системы скольжения, при этом их длина может достигать макроскопических параметров ($L \sim 1$ мм). Следы появляются независимо друг от друга в краткий промежуток времени и постепенно заполняют весь объем. В данном случае происходит слабое упрочнение материала вследствие больших расстояний пробега и малой плотности скопления дислокаций. Дислокационные жгуты и серии петель являются основными видами скоплений дислокаций [60, 61].

При множественном скольжении наблюдается существенное упрочнение материала, зависящее от количества источников скольжения и количества дислокаций. В данном случае плотность скоплений дислокаций увеличивается и уменьшается расстояние свободного пробега, что приводит к более существенному упрочнению материала.

В поликристаллах чистых металлов фактором упрочнения является образование ячеистой структуры. Скопления дислокаций оформляются в «рыхлые» границы, а затем уплотняются и формируют ячейки с углом разориентировки 1-2°.

Интенсивная пластическая деформация ведет к увеличению количества дефектов в материале и измельчению структуры. В работе [63] предложена модель эволюции структуры в условиях ИПД кручением под высоким давлением (рисунок 1.8). Формирование большеугловых границ происходит за счет поэтапной эволюции дислокационной структуры материала: на первом этапе происходит увеличение плотности дислокаций, затем дислокации формируют субграницы, на которых далее происходит их частичная аннигиляция, и на последнем этапе увеличивается разориентировка границ до больших углов. При достаточно высокой чистоте меди (количество примесей менее 0,02%) возможно формирование бимодальной структуры. Одновременно с этим могут наблюдаться процессы динамической рекристаллизации, приводящие дополнительно к формированию мелких рекристаллизованных зерен [64, 65]. На рис.1.8. представлена схема не рекристаллизации, а формирования ячеистой и в дальнейшем зеренной структуры.

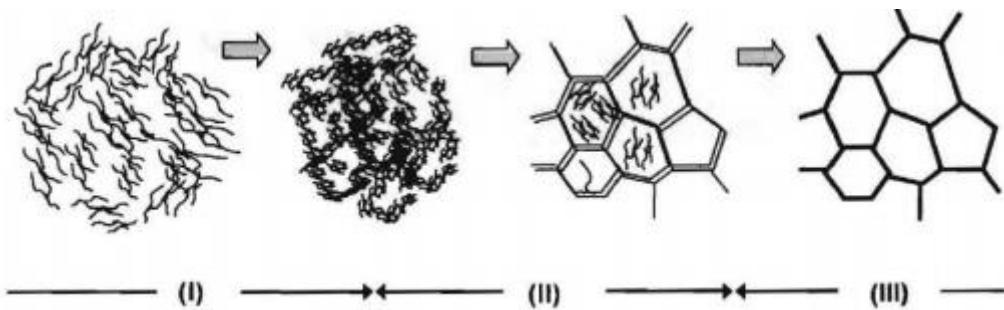


Рисунок 1.8 – Схематическая модель эволюции структуры в меди в условиях ИПД [63]

В случае материалов с размером зерен около 70 нм наряду со сдвиговыми процессами происходит разворот нанозерен, т.е. проявляются ротационные моды деформации [66]. Существует модель деформации, в соответствии с которой при снижении размера зерна образуются кооперативные ротационные моды, т.е.

разворачивающиеся зерна начинают подстраиваться друг под друга в направлении максимального скальвающего напряжения, и возникает мезоскопический сдвиг вдоль границ нанозерен, близких по ориентации [66].

Изменение закономерностей поведения границ зерен при различных условиях деформации приводит к изменению соотношения Холла-Петча:

$$\sigma_m = \sigma_0 + k d^{1/2}.$$

Соотношение, которое было экспериментально установлено еще в середине 50-х годов прошлого века, строго не выполняется в области малых размеров зерен, которые достигаются в условиях ИПД. Размер зерна в металле характеризует легкость образования дислокационных скоплений, которые в дальнейшем будут инициировать зарождение и движение дислокаций в соседних зернах. Коэффициент k в этом соотношении характеризует способность границы передавать деформацию из зерна в зерно. В соответствии с тем, что в наноматериалах высокая доля неравновесных границ, значение коэффициента k тоже может меняться. На величину предела текучести также могут влиять и другие параметры состояния границ зерен – примеси, выделения, тип границ, топографические особенности границ [67-71]. Так, в работе [70] выделяются три стадии структурных состояний во время деформации методом КВД. Деформация меди со степенью $\epsilon > 2$ приводит к динамической рекристаллизации (ДР). В этом случае смена стадий деформации происходит в соответствии со значениями температурно-компенсированной скорости деформации – параметр Зинера-Холломона (Z):

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right),$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, Q – энергия активации процесса, контролирующего горячую деформацию, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура деформации. Параметр Зинера-Холломона (Z) позволяет численно установить зависимость сопротивления деформации от ее скорости и температуры [72]. Согласно проведённым исследованиям, при значениях $\ln Z > 42$ выделяется стадия наклёпа, тогда как при $\ln Z < 38$ реализуется стадия развитой динамической

рекристаллизации. В интервале промежуточных значений наблюдается постепенное ослабление влияния наклёпа с одновременным возрастанием роли процессов ДР (см. рисунок 1.9). При смене стадий деформации происходит и изменение зависимости Холла-Петчательности от размера элементов структуры:

$$H=H_0+kd^{-m},$$

где H_0 – твердость крупнозернистого материала, k и m – константы, определяемые видом структуры, m меняется от 0,5 до 1 для высокоугловых и малоугловых границ соответственно. При формировании наноразмерных структурных состояний в том или ином металле или сплаве возможно преобладание либо зеренной, либо субзернистой структуры.

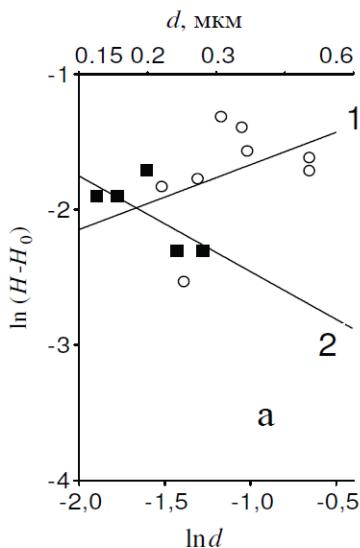


Рисунок 1.9 – Определение параметров уравнения Холла-Петча. 1 – для $38 \leq \ln Z < 42$, 2 – для $\ln Z < 38$ [71]

При анализе зависимости Холла-Петча для меди в работе [70] экспериментальные данные были разделены в соответствии со значениями $\ln Z$. Значение показателя степени находили из зависимости $\ln(H - H_0)$ от $\ln d$. На изменение механических характеристик материала с одной стороны на стадии неполной ДР наибольшее влияние оказывают процессы измельчения зерна и повышение плотности дефектов, а с другой — динамическая, постдинамическая рекристаллизация и динамическим возвратом, ведущие к релаксации структуры. В данном случае твердость будет иметь обратную зависимость от размера зерна, коэффициент $m=0,5$. Указанная зависимость была установлена для среднего размера

зерна в диапазоне от 0,5 до 0,2 мкм. На стадии полной ДР данный показатель изменяется до $m=0,7$, при этом именно динамическая рекристаллизация выступает доминирующим структурообразующим механизмом. Значения параметра m , варьирующиеся в интервале от 0,5 до 1, отражают наличие в структуре материала как высокоугловых, так и малоугловых границ зерен. Динамическое разупрочнение приводит к низкому значению коэффициента k [70].

В наноструктурных материалах увеличение доли высокоугловых границ приводит к повышению коэффициента диффузии D . В наноструктурой меди с размером зерна 8 нм в интервале температур 293-393 К наблюдался коэффициент самодиффузии в 10^{10} - 10^{14} [71] раз больше, чем решеточная диффузия меди при тех же температурах. Высокие значения коэффициента диффузии объясняются высокой долей межкристаллитных границ в материале.

При исследовании меди методом РСА в работе [73] обнаружено, что при степенях деформации, получаемых при 16-ти циклах деформирования методом равноканального углового прессования, параметр решетки меди на 0,07% меньше, чем параметр решетки крупнокристаллической меди после рекристаллизации. Полученные данные объяснили высокой энергией неравновесных границ зерен, обладающих избыточным объемом и деформирующих решетку смежных зерен-кристаллитов, что приводит к уменьшению параметра решетки УМЗ меди. Как правило последующая термообработка ведет к снижению накопленных напряжений и росту зерна.

1.2.3 Структура и свойства медных сплавов после ИПД

Исследование влияния ИПД на структуру и свойства различных сплавов показало, что в условиях высоких разовых нагрузок может происходить изменение кинетики структурных изменений и фазовых превращений, что в свою очередь приводит к повышению механических характеристик в 1,5 и более раз [45, 48, 74-84].

Медные сплавы могут относиться к гомо- и гетерогенной системе. Это зависит от внешних условий, в которых находится материал, так как изменение температуры и давления неизбежно приведет к изменению внутреннего термодинамического состояния сплава.

Низколегированные медные сплавы активно используются в промышленности и выполнения фундаментальных работ. Для обеспечения высоких функциональных физико-механических свойств выбор компонентов для легирования жаропрочных медных сплавов основан на том принципе, в соответствии с которым интерметаллиды типа A_mB_n , не содержащие меди (где m и n - стехиометрические коэффициенты соединения A_mB_n) должны находиться в равновесии с α -твердым раствором [38]. Ввиду малого содержания легирующих элементов удобно исследовать фазовые изменения в таких сплавах.

В условиях интенсивной пластической деформации под действием высоких сдвиговых напряжений и повышения скорости диффузии может меняться характер фазовых превращений.

Одними из первых работ, посвященных фазовым превращениям в условиях ИПД в дисперсионно-упрочняемых медных сплавах, являются работы А. Виноградова [79, 85]. В работе [79] проводилось исследование влияния ИПД на изменение структуры и свойства хромциркониевой бронзы. Основным методом деформации выбрано равноканальное угловое прессование (РКУП). Комплексно были исследованы основные физико-механические характеристики (прочность, электропроводность), а также проводились структурные исследования. Было показано, что с увеличением степени деформации меняется динамика процессов распада пересыщенного твердого раствора при пост-деформационном старении материала. Установлено, что 8 циклов РКУП с последующим старением является режимом позволяющим получить прочность и электропроводность сплава системы Cu-Cr-Zr выше, чем у промышленных образцов. (рисунок 1.10). ДСК-исследования показали, что интерес представляют температуры старения около 350, 450 и 500 °C. Также проведены исследования по изучению влияния длительности старения от 1 до 15 ч. Было установлено, что для повышения прочности и достижения высоких

значений электропроводности старение достаточно проводить при 425 °C в течении 1 ч. Электропроводность материала при этом достигает 81 % IACS (International Annealing Copper Standart).

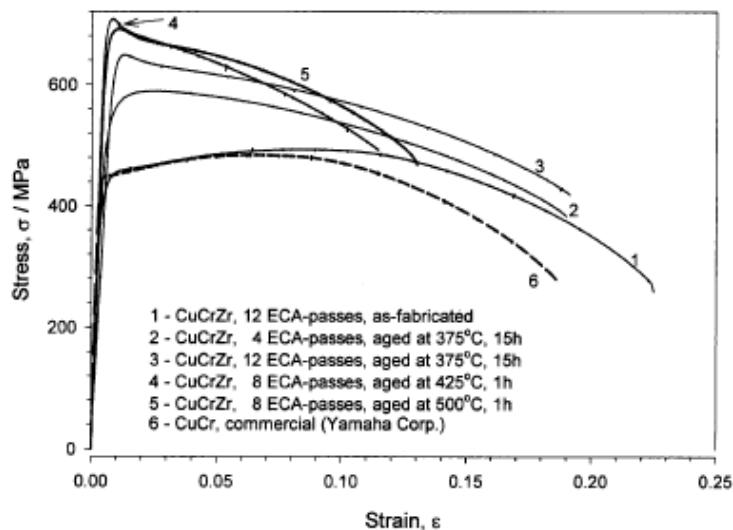


Рисунок 1.10 – Зависимости напряжения течения от удлинения для сплава Cu-Cr-Zr при различных условиях деформации и последующего старения [79]

В работе [86] проводилось изучение влияния добавки циркония к сложному сплаву на основе меди. В ходе исследования проводился комплексный анализ влияния легирования цирконием на морфологию вторых фаз и механические свойства сплава. Было установлено, что введение циркония в количестве 0,01-0,05 ат.% не вызывает существенных изменений в морфологии дисперсных выделений. В случае повышения содержания циркония на несколько десятых долей процента могут образовываться частицы дендритной формы состава Zr_2O . Несмотря на то, что в тройных и четверных сплавах термодинамически более выгодно образование сложных соединений из легирующих элементов, выделяются частицы простого состава $-Al_2O_3$, TiO_2 , ZrO_2 . Добавка циркония в сплав активно влияет на модифицирующее влияние титана на алюминиевые частицы.

Характер изменения предела текучести материала непосредственно связан с особенностями структуры. Предел текучести в сплавах, в которых содержатся не перерезаемые дислокациями частицы, в основном, определяются средним свободным расстоянием между частицами в плоскости скольжения. Сферодизация частиц вторых фаз в сплаве Cu-Al легированным цирконием ведет к росту предела

текучести. Кроме того, повышение концентрации циркония более 0,1% вес. не приведет к повышению предела текучести, так как будет образовываться большое количество грубых окислов, которые не вызывают упрочнения.

При легировании цирконием менее 0,5 % вес. происходит изменение кинетики распада пересыщенного твердого раствора. Старение сплавов Cu-0,5Cr-0,5Zr при температуре 500 °C, например, ведет к выделению к выделению частиц хрома и частиц состава Cu₅Zr [15, 38, 95]. При этом несмотря на то, что морфология данных частиц в сплавах двойных и тройных систем идентична, в тройном сплаве (Cu-Cr-Zr) дисперсность и плотность этих частиц выше.

Одной из первых работ, в которой показана возможность перерезания частицы (Ni₃Al) дислокацией и растаскивания атомов легирующего элемента упругими полями дислокации, является работа [90] (рисунок 1.11).

С дальнейшим развитием и изучением методов ИПД стало ясно, что в разных материалах в процессе ИПД могут происходить различные деформационно-индукционные кинетические процессы, в первую очередь, фазовые превращения в сплавах. Объяснения происходящих процессов растворения и выделения частиц в сплавах можно найти в работах [91-94].

В одной из своих работ Добаткин С.В. с соавторами [95] показали возможность деформационно-индукционного (в условиях КВД) растворения частиц фаз Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) и Al₃Mg₂ в сплаве системы Al-Mg-Sc-Zr. Такие выводы были получены на основе анализа данных рентгеноструктурного анализа, свидетельствующего об исчезновении пика вышеобозначенных фаз.



Рисунок 1.11 – Перерезание дислокациями частиц Ni₃Al при холодной деформации состаренного сплава Ni-19Cr-6Al [90]

Механизмы растворения фаз внедрения (оксиды, карбиды, нитриды и т.п.) и замещения (интерметаллиды) имеют различную природу. Растворение карбидов осуществляется за счет образования углеродных атмосфер на дислокациях. Атмосфера, движущаяся вместе с дислокацией, увлекает за собой атомы углерода, которые впоследствии растворяются в матрице материала.

Растворение более устойчивых карбидов и нитридов осуществляется за счет предварительного ослабления внутреннего взаимодействия в результате накопления высокой плотности точечных и линейных дефектов при ИПД.

Процесс растворения оксидов во многом повторяет процесс растворения карбидов, с той лишь разницей, что в случае оксидов возможна окислительно-восстановительная реакция.

В сплавах замещения энергия активации миграции атомов из частицы в матрицу по вакансионному механизму недостаточна. Растворение интерметаллидов происходит путем дрейфа межузельных атомов в полях напряжений, движущихся и пересекающих частицы дислокации [96]. Поле напряжений дислокации увлекает междоузельные атомы легирующего элемента и таким образом, атомы перемещаются из частицы в матрицу материала. За счет разворота нанозерен и деформационных фрагментов в условиях ИПД скорость генерации вакансий и междоузлий увеличивается, что ведет к увеличению скорости растворения интерметаллидов [63, 96].

Существуют различные подтверждения растворения частиц в процессе ИПД; соответственно, представляются и различные теории объяснения данного явления. Еще одно подробное объяснение механизмов деформационно-индуцированного растворения фаз можно найти в работе [96]. Существует несколько теорий, посвященных растворению вторых фаз в металлах в процессе деформации:

1. процесс перерезания дислокацией пластины цементита, вследствие чего могут образовываться атмосферы из атомов углерода;
2. в перлитных сталях существенное значение на растворение цементита оказывает его толщина пластин. Уменьшение толщины пластин цементита в процессе деформации приведет к увеличению площади межфазных границ, что может послужить термодинамическим стимулом к растворению цементита;
3. процесс растворения цементита может происходить в результате «сухого» трения при зернограничном проскальзывании;
4. обоснована возможность повышения растворимости фаз в твёрдых растворах замещения за счёт расширения области их устойчивого существования при наличии неравновесных вакансий, формирующихся в результате интенсивной пластической деформации (ИПД).

При этом по настоящее время фазовые процессы, происходящие при ИПД, остаются недостаточно описанными и обоснованными.

В обычных металлах обычно используют модель деформационного растворения фаз путем перерезания дислокацией второй фазы. В ходе прохождения сквозь фазу дислокация уносит своей атмосферой Котрелла часть примесных атомов. Однако этот процесс чрезвычайно энергозатратный, и его реализация возможна лишь при сверхвысоких сдвиговых нагрузках [96]. Поэтому авторы предполагают наличие менее энергоемкого процесса. Растворение в сталях может происходить за счет зарождения в фазе двойника, который впоследствии, после прохождения сквозь фазу, индуцирует новую дислокацию, увлекающую с собой часть примесных атомов. Несмотря на это, обе представленные картины дислокационного растворения могут быть реализованы при сообщении высокой энергии решетке и, кроме того, в наноматериалах с размером структурных

составляющих менее 100 нм может не оказаться достаточного числа дислокаций в пределах одного кристаллита. Поэтому авторами сделан вывод о том, что контактный дислокационный механизм растворения маловероятен в процессе ИПД. Соответственно, в данной работе [96] дается понятие и о неконтактном механизме растворения фаз. Механизм заключается в том, что некий источник генерирует новые дислокации приложении нагрузки. Данные дислокации образуют вокруг себя атмосферы Котрелла, которые постепенно стягивают к себе примесные атомы из решетки матрицы. Таким образом нарушается баланс распределения атомов примеси в матрице в целом, что приводит к повышению энергии системы. Тем самым авторы предполагают, что создается термодинамический стимул для растворения фаз с целью гомогенизации матрицы атомами примеси. Данный процесс представляется как менее энергозатратный, но экспериментальных подтверждений пока не имел.

В работе [97] проведен анализ влияния различных легирующих элементов и примесей на свойства поверхностей раздела в алюминиевых сплавах. При вычислениях в данной работе использовался подход, в котором свойства специальных границ зерен (ГЗ) отражают главные особенности ГЗ общего типа, которые преобладают в обычном кристалле. В качестве легирующих элементов были выбраны хорошо описанные в литературе и представляющие интерес для разработки композитных материалов на основе алюминия элементы: Mg, Cr, Si, B, Ni, Zr. По результатам работы выяснено, что Cr, Zr, Ni и Si приводят к усилению сил связи атомов в алюминии. Mg, наоборот, оказывает ослабляющее действие, а наличие бора практически не влияет на силы связи атомов. Согласно расчетам энергии сегрегации атомов, были выбраны предпочтительные расположения для легирующих и примесных атомов на ГЗ. Величина энергии сегрегации атомов указывает на тенденцию атома того или иного элемента к сегрегации, соответственно, чем больше величина энергии, тем выше вероятность сегрегации атома. Расчеты проводились как для случая внедрения, так и для положения замещения в матрице материала. На внешней поверхности и на границе зерна преимущественно будут сегрегировать атомы B, P, Si и Mg. Ni и Zr не имеют

тенденции к сегрегации на поверхности, но зато легко обогащают ГЗ. Cr отличается от всех элементов тем, что не имеет тенденции к сегрегации на границах раздела, но занимает положение внедрения на ГЗ при малой концентрации.

Таблица 1.1 – Энергии сегрегации легирующих элементов на границе зерен алюминиевых сплавов в позиции замещения E_{seg}^{gb} и внедрения $E_{seg,i}^{gb}$, а также на открытой поверхности E_{seg}^s , и параметр η , отвечающий за силы связи на границе зерен (индексом «M» помечены результаты расчета с учетом спиновой поляризации волновой функции) [97].

Параметр	Γ, ML	Si	P	B	Mg	Ni	Ni_M	Cr	Cr_M	Zr
$-E_{seg}^{gb}$, eV/atom	0.5 0.25	0.02 0.003	0.47 0.45	0.99 1.21	0.38 0.33	-0.29 -0.42	-0.32 -0.44	-0.84 -0.92	-0.53 -0.59	0.31 0.18
$-E_{seg}^s$, eV/atom	0.5 0.25	0.45 0.45	1.05 1.08	1.73 1.26	0.22 0.22	-0.08 -0.02	-0.11 -0.01	-1.65 -1.43	-1.02 -1.43	-1.39 -1.40
$-E_{seg,i}^{gb}$, eV/atom	0.5 0.25	0.39 0.37	0.67 0.70	1.65 1.63	-0.43 -0.40	0.92 0.93	0.92 0.94	-0.11 0.26	-0.04 0.24	-0.33 -0.83
$-\eta$, eV/atom	0.5 0.25	-0.06 -0.08	-0.38 -0.38	-0.08 -0.36	0.16 0.10	1.00 0.95	1.03 0.94	1.55 1.69	0.98 1.67	1.70 1.59

В настоящее время при развитии методов ИПД остается открытым вопрос о механизме массопереноса в условиях ударного, импульсного воздействия. В работе [98] установлена зависимость скорости растворения частиц интерметаллидов Ni_3Al в матрице стареющего сплава Fe-35Ni-Al от скорости деформации. Деформация осуществлялась сдвигом под высоким давлением (8 ГПа) при комнатной температуре во вращающихся наковальнях Бриджмена. Процесс массопереноса определяли по увеличению содержания никеля в матрице вследствие растворения в ней интерметаллидов Ni_3Al и Ni_3Ti . Мессбауэровское распределение спектра подтверждает появление областей с повышенным содержанием никеля, что свидетельствует о повышении процесса растворения фазы Ni_3Al при увеличении скорости вращения наковален Бриджмена. Данные области могут являться приграничными областями интерметаллидных частиц, так как в исходном состоянии их не наблюдалось.

Очень часто при деформации можно наблюдать смешанные типы превращений или происходящие по сменяющим друг друга стадиям. Так, в работе [99] проводилось исследование выделения частиц хрома в литой и микрокристаллической низколегированной хромовой бронзе Cu-0,7Cr-0,07Zr. Было обнаружено, что превращения в ходе ИПД методом РКУП носят стадийный характер. В литом материале кинетика распада твердого раствора определяется объемной диффузией атомов хрома в медной матрице, причем стадийность процесса обусловлена чередованием стадий: роста существующих выделений и нуклеации новых частиц. В случае механически легированного (МК) сплава при низкотемпературном отжиге ($T < 0,4T_{пл}$) преобладает гетерогенная нуклеация выделений на дефектах кристаллической структуры (дислокациях, границах зерен), кинетика которой контролируется трубчатой диффузией. При повышении температуры ($0,4T_{пл} < T < 0,6T_{пл}$) доминирует гомогенная нуклеация в объеме зерен, лимитируемая объемной диффузией. В высокотемпературной области ($T > 0,6T_{пл}$) процесс переходит в диффузионно-контролируемый режим коалесценции ранее образовавшихся выделений.

Особый интерес представляют исследования [100–103], в которых изучено динамическое равновесие между конкурирующими процессами фазовых превращений в сплавах меди с серебром, кобальтом, оловом подвергнутых КВД. Экспериментально установлено, что в условиях КВД одновременно протекают два взаимосвязанных процесса:

- 1) распад пересыщенного твердого раствора с выделением вторичных фаз;
- 2) деформационно-индуцированное растворение дисперсных частиц в матрице.

Синергия этих процессов приводит к формированию квазистационарного состояния, характеризующегося устойчивой концентрацией легирующих элементов (Ag, Co, Sn) в медной матрице. Данное явление обусловлено балансом между деформационным растворением и зародышеобразованием частиц вторых фаз, что согласуется с принципами термодинамики неравновесных систем. Данное состояние можно считать аналогичным отожженному состоянию сплава при определенной эффективной температуре T_{eff} . В статье [101] установлена линейная

зависимость между эффективной температурой [104] и энталпийей активации объемной диффузии атомов легирующих элементов в медной матрице (рисунок 1.12). В статье также установлена линейная зависимость эффективной температуры от температуры плавления.

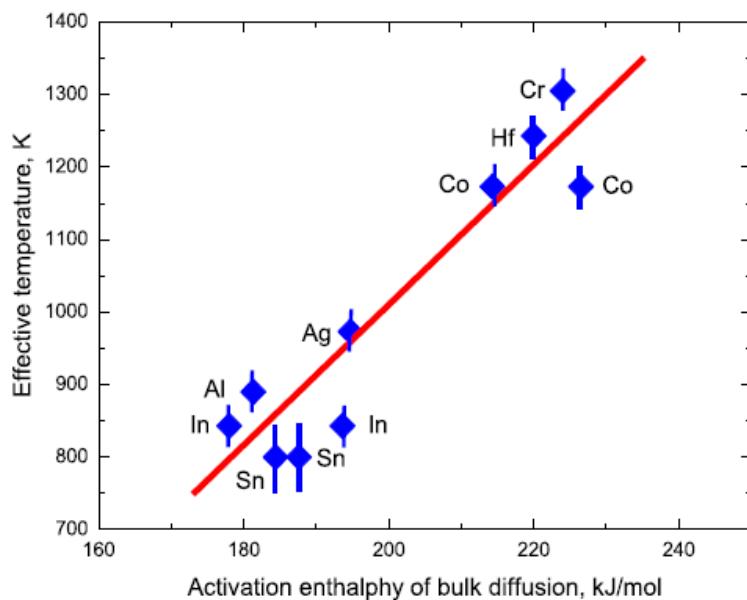


Рисунок 1.12 – Зависимость эффективной температуры от энталпии активации объемной диффузии легирующих элементов в медной матрице [101]

Установление некоторого равновесного состояния, которому соответствует определенная концентрация легирующих элементов, происходит при установленвшемся режиме деформации (рисунок 1.13). В случае, если начальная концентрация твердого раствора превышает данное стационарное значение для деформированного состояния, в процессе интенсивной пластической деформации должен происходить процесс роста частиц, если же концентрация ниже –процесс растворения будет превалирующим.

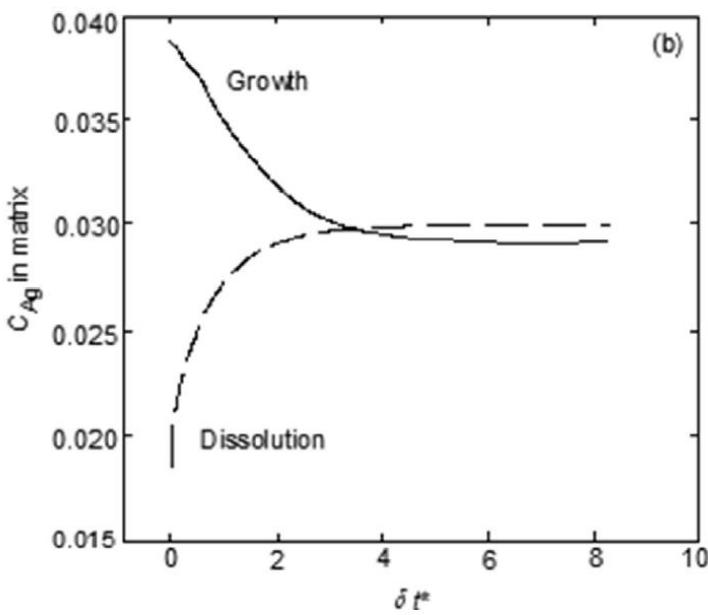


Рисунок 1.13 – Изменение концентрации Ag в твердом растворе за счет растворения и рост частиц вторых фаз [102]

Необходимо отдельно упомянуть процесс аморфизации материала вследствие высоких напряжений при деформации. Этот процесс упоминается в источнике [60]. В процессе деформации может возникнуть раствор (или соединение), невозможный по диаграмме состояния, который может оказаться аморфным или неизвестным метастабильным соединением. Так, смесь Ni и W в процессе размола в аттриторе образует аморфный раствор, который распадается на Ni_4W и NiW только при 1000 К.

При дальнейшем развитии методов ИПД процесс аморфизации становится более существенным среди процессов фазовых превращений, кроме того, в исходно-аморфных материалах могут происходить обратные переходы от одного агрегатного состояния материала к другому и обратно, что показывается в серии работ [105-107]. Данные работы проводились на сплаве системы $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. При этом были поставлены эксперименты с различным исходным агрегатным состоянием материала – аморфным и кристаллическим. О переходе сплава в аморфное состояние под высоким давлением впервые упоминается в работах В.Л. Инденбома и В.Г. Курдюмова. Примерно в тоже время появились работы, свидетельствующие о переходе аморфного состояния сплава на основе никелида

титана, полученного закалкой из расплава, в кристаллическое состояние под действием сдвиговой деформации под высокой нагрузкой.

В работах [105-107] применялся метод ИПД кручением в камере Бриджмена. Авторами введен термин мегапластической деформации (МПД), когда истинная деформация превышает 1. Было замечено, что при продолжительной обработке методом ИПД происходит несколько этапов фазовых превращений сплава никелида титана. В работе [105] был рассмотрен сплав в исходно аморфном состоянии, после чего сплав был подвержен КВД. Методом электронной микроскопии было показано, что в процессе деформации сплав претерпевает несколько фазовых превращений. Уже при приложении нагрузки на первом этапе были зафиксированы области с кристаллическим строением типа В19. На первых этапах, $n=1/3-1/5$, приложение сдвиговых напряжений приводит к возрастанию объема кристаллической фазы. Однако уже при количестве оборотов $n=1$ замечено снижение доли кристаллов. После $n=2$ кристаллическая фаза в структуре почти полностью отсутствует. Деформация при $n=4$ приводит к практически полному растворению нанокристаллов. При дальнейшей деформации кристаллическая структура появляется вновь и вновь растворяется (рисунок 1.14). Таким образом, наблюдаются немонотонные фазовые превращения структуры из аморфной в кристаллическую и обратно в аморфную.

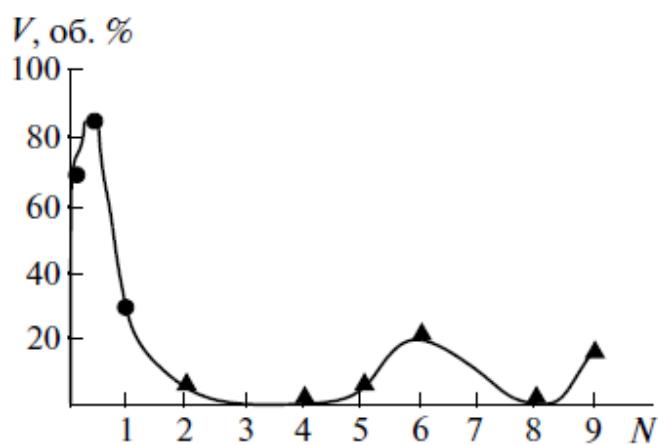


Рисунок 1.14 – Объемная доля кристаллической фазы при КВД сплава Ti50Ni25Cu25: ▲ – электронно-микроскопические данные, ● – рентгеновские данные [105]

В работе [105] фазовый переход по схеме «аморфное состояние - нанокристаллическая структура» интерпретируется с учётом двух основных факторов. Во-первых, приложенное гидростатическое давление способно стимулировать фазовые превращения, в результате которых формируется структура с более низким удельным объёмом, что термодинамически благоприятствует кристаллизации [60, 62]. Во-вторых, появление дополнительных каналов диссипации энергии в процессе ИПД приводит к тому, что в полосах сдвига выделяется дополнительная энергия, благодаря которой в полосах сдвига возможна кристаллизация.

В следующей работе [106] в качестве исходного был принят образец никелида титана с кристаллической структурой. Аморфизация сплава инициируется уже при величине деформации $n=0,25$. При достижении $n=0,5$ фиксируется интенсивная деградация исходной пластинчатой структуры с переходом материала в аморфное состояние. Однако начиная с $n=1$ наблюдается деформация формирующейся аморфной фазы, в результате чего возникает наноструктурная фаза с характерным размером частиц порядка 10 нм. При последующем увеличении степени деформации до диапазона $n=2-4$ структура материала характеризуется суперпозицией аморфной матрицы и нанокристаллических включений, что свидетельствует о сложном механизме структурных превращений в условиях интенсивной пластической деформации. На этапе деформации $n=6$ наблюдается неустойчивость наноструктурной фазы. При $n=9$ вновь фиксируется наноструктурная фаза.

Остается интересным тот факт, что при переходе из аморфного состояния к кристаллической переход проходил в 2 этапа, через образование наноструктурной фазы.

Еще одной важной особенностью процессов, происходящих при ИПД, является их неоднородность. Это объясняет тот факт, что состояния с предельным содержанием аморфной либо кристаллической фазы фиксируются редко.

В соответствии с вышеизложенным анализом литературы для достижения поставленной цели были поставлены следующие основные задачи:

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.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

Для исследования были выбраны низколегированная хромциркониевая бронза и технически чистая медь. Сплав системы Cu-Cr-Zr относится к специальным электропроводным низколегированным сплавам. На данном сплаве возможно получение высоких прочностных характеристик за счет деформационного упрочнения и пост-деформационной термической обработки, направленной на дисперсионное упрочнение за счет выделения частиц вторых фаз. При этом сплавы данной системы характеризуются высокой электропроводностью. Технически чистая медь выбрана с целью анализа структурных изменений, происходящих в медной матрице, свободной от легирующих элементов.

Таблица 2.1 – Химический состав сплавов.

Материал	Содержание основных элементов, %							
	Cu	Cr	Zr	Ag	Fe	P	Zn	Другие
Cu M1	99,85	-	-	-	-	-	0,02	0,13
Cu-Cr-Zr	99,2	0,6	0,1	-	-	-	-	0,10

Сплав Cu-0,6Cr-0,1Zr был получен в виде горячекатаного прутка диаметром 22 мм. Технически чистая медь M1 была получена в виде горячекатаного прутка диаметром 10 мм.

2.2 Методика подготовки исходного состояния исследуемых материалов

Исходное состояние технически чистой меди было получено по стандартным режимам отжига - выдержка при температуре 600°C в течение 1 ч и охлаждение на воздухе [108].

Сплав Cu-0,6Cr-0,1Zr подготовлен в двух состояниях:

- 1) отожженное при 1050 °C в течение 1 ч с последующей закалкой в воду;

- 2) Подвергнутое после промышленной обработки (прокатка) старению при 450 °C в течение 4 ч, в результате чего было получено крупнозернистое структурное состояние с предельно низкой концентрацией твердого раствора и ансамблем частиц крупного (более 100 нм) размера.

2.3 Методика проведения кручения под высоким давлением

КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr проводилось при комнатной температуре в условиях приложенного гидростатического давления равного 6 ГПа. Для деформационной обработки использовались бойки диаметром 10 мм с канавкой глубиной равной 0,5 мм. Угловая скорость вращения нижнего бойка составляла 1 об/мин. В итоге было получено более 80 образцов в различных исходных структурных состояниях, в том числе после закалки и после старения. После окончания процесса деформирования каждого образца выдерживалась пауза для остывания бойков до комнатной температуры.

Образцы технически чистой меди M1 в отожженном состоянии, после термообработки при 600 °C и охлаждении на воздухе, и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии пересыщенного ТР, полученного при термообработке 1050 °C в течении 1 часа и последующей закалки в воду, были подвергнуты кручению под высоким давлением по вышеописанным режимам. Для технически чистой меди марки M1 проведено до 10 оборотов, с шагом 1 оборот. Суммарно было получено 20 образцов – по 2 образца на каждое структурное состояние.

Количество оборотов приведено в соответствие со степенью накопленной деформации в точке R/2 согласно следующему выражению [109]:

$$e = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}, \quad (2.1)$$

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{h}, \quad (2.2)$$

где γ – сдвиговая деформация; R – радиус образца, N – количество оборотов, h - толщина образца. Результаты соответствия количества оборотов и степени накопленной деформации представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Соответствие количества оборотов степени накопленной деформации в точке R/2.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
e	18	36	54	72	90	109	127	145	163	182

2.4 Область исследования

В условиях ИПД кручением под высоким давлением формируется крайне неоднородная структура. В образце в процессе кручения реализуется деформация осадкой, а степень накопленной сдвиговой деформации кручением увеличивается вдоль радиуса и может быть оценена в соответствии с формулами 2.1 и 2.2. С увеличением γ увеличивается и проработка структуры [110-115].

В рамках настоящего исследования был применен комплекс современных методов для всестороннего анализа структурных особенностей и физико-механических характеристик образцов. Все исследования выполнялись в центральной зоне образцов (R/2) (рисунок 2.1). Для анализа структурных и фазовых превращений применялись метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного анализа (РСА) и растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ). Для получения данных по прочностным характеристикам проводились измерения микротвердости по диаметру образцов и механические испытания на растяжение.

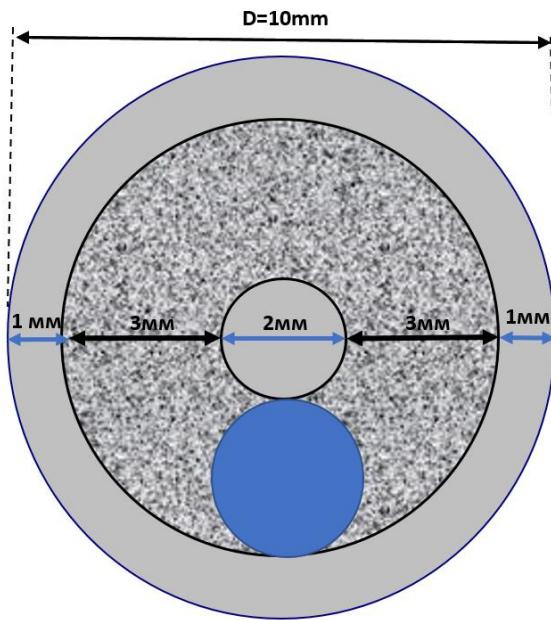


Рисунок 2.1 –На образце показана основная область исследования – серая текстура. Синим цветом очерчена форма заготовок в виде дисков диаметром 3 мм, которые вырезались для электронно-микроскопических исследований.

На рисунке 2.1 серой текстурой отмечена область исследования этими методами. Можно определить долю исследуемой области от общего объема образца по формуле:

$$\frac{V_{\text{раб}}}{V} = \frac{(\pi R_1^2 - \pi R_2^2)h}{\pi R_0^2 h} = \frac{4^2 - 1^1}{5^2} = \frac{3}{5} = 0,6,$$

которая составила примерно 60% всего образца. Это свидетельствует о том, что результаты соответствуют некоторым средним показателям, характерным всему образцу как целому, а не локальным, соответствующим только конкретной точке $R/2$.

В связи с этим при описании каждого состояния после кручения на заданное число оборотов вполне правомерно приводить не значение накопленной деформации, определяемой в конкретной точке вдоль радиуса (см. формулы 2.1 и 2.2.), а количество оборотов.

Если же пытаться показать граничные значения накопленной сдвиговой деформации вдоль радиуса, то, например, после 4 оборотов оно будет изменяться от 29 до 116, а после 6 оборотов - от 43 до 174. Автор работы считает такую детализацию излишней и при описании результатов каждого конкретного

состояния после КВД – данных структурных изменений и свойств - приводит количество оборотов.

Данный подход приемлем еще и потому, что значение накопленной деформации не используется в работе как количественный параметр в каких-либо расчетах и служит сравнительной характеристикой, позволяющей провести качественное сопоставление разных состояний с большей или меньшей степенью деформации.

Вместе с тем, для того, чтобы правильно понимать влияние уровня накопленных деформаций в условиях кручения под высоким давлением, например, при сравнении с аналогичными характеристиками деформации при равноканальном угловом прессовании тех же материалов, в таблице 2.2 приведены расчеты соответствия количества оборотов степени накопленной деформации в точке R/2 для сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, подвергнутого деформации в условиях, описанных в разделе 2.3.

2.5 Методика подготовки образцов для металлографического анализа

Шлифование. Образцы из исследуемого материала шлифовали на наждачной бумаге различной зернистости с постепенным переходом от более крупного к более мелкому абразиву. При переходе к каждому последующему номеру бумаги со шлифа тщательно удалялась оставшаяся наждачная пыль (образцы промывались в воде), а направление шлифовки менялось на 90°. При этом добивались устранения рисок от предыдущей более грубой шкурки.

Полирование. После шлифовки образцы обрабатывались на ткани с использованием алмазных паст разного уровня дисперсности. Полированные образцы промывали в дистиллированной воде и сушили фильтровальной бумагой. Качество полировки проверялось на световом микроскопе.

Травление. Химическое травление осуществлялось реактивом состава: H₃PO₄ – 50%, HNO₃ – 25%, CH₃COOH – 25% – погружением на 7-10 секунд в травитель.

После травления образцы тщательно промывались в дистиллированной воде и высушивались при помощи фильтровальной бумаги.

2.6 Методика химического анализа

Химический анализ образцов проводился при помощи оптико-эмиссионного прибора Brucker Q4 Tasman. Размер образцов составлял 10 мм в диаметре и 10 мм в длину. Поверхность подготавливалась шлифованием на наждачной бумаге до зернистости 1200.

2.7 Методика получения тонких фольг для исследования методом ПЭМ

Для исследований микроструктуры с помощью просвечивающего электронного микроскопа из образцов изготавливали фольги. На электроэрозионном станке вырезались заготовки для фольг диаметром 3 мм, которые затем утонялись на наждачной бумаге до толщины 0,10...0,11 мм. Окончательное утонение фольг диаметром 3 мм производилось путем электролитического полирования на установке “Тепнопол-5” при температуре среды -15 °С. Применялся электролит состава: CH_3OH (600 мл), HNO_3 (200 мл).

2.8 Методика получения экстракционных угольных реплик

Принцип метода реплик заключается в передаче топографии поверхности твердого тела. Экстракционные реплики – это особый вид реплик, когда напыленная угольная пленка, имеющая хорошую адгезионную способность, отделяется от матрицы вместе с мелкими частицами вторых фаз. Такой способ позволяет изучать в просвечивающем электронном микроскопе эти мелкодисперсные частицы отдельно от матрицы, что особенно важно, когда их размеры меньше 5-10 нм.

Для изготовления экстракционной реплики перед напылением угольной пленки поверхность образцов тщательно полировали и подвергали травлению для выявления структуры. На установке ВУП-4 в высоком вакууме (10^{-4} - 10^{-5} мм рт. ст.) на подготовленную поверхность образцов напыляли графит (уголь). 2 графитовых стержня устанавливали в токопроводящих держателях. Поверхность стержней подготавливалась таким образом, чтобы один из образцов имел плоскую поверхность, а второй - тонкий заостренный конец для создания высокого локального сопротивления в месте соприкосновения. При подаче тока между стержнями более 24 А происходил разогрев в месте соприкосновения стержней и, как следствие, распыление угля. При напылении на поверхности образца образовывалась угольная пленка толщиной в несколько микрон, что контролируется по цвету пленки. Для отделения угольной пленки образцы протравливали в реактиве 10 г FeCl₃; 25 мл HCl; 100 мл H₂O и проводили механическое отделение пленки от поверхности материала в дистиллированной воде. Полученная угольная пленка наносилась на очищенную в азотной кислоте медную сетку и просушивалась. В результате получали угольную пленку с отделенными от медной матрицы частицами вторых фаз, которые затем изучались в ПЭМ. Такой методический подход позволил провести качественный и полуколичественный анализ характеристик ансамбля частиц вторых фаз на разных этапах обработки хромоциркониевой бронзы.

2.9 Металлографический анализ

Исследование микрошлифов технически чистой меди M1 и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr проводили на световом микроскопе «OlympusGX51» с максимальным увеличением x1000.

Исследования структуры на мезоуровне проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6485LV. Для проведения качественного анализа частиц вторых фаз исследование проводили как в режиме вторых (SEI), так и в режиме обратно отражённых электронов (BEC).

Исследования структуры на микроуровне проводились при помощи угольных экстракционных реплик и фольг с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL -2100. Ускоряющее напряжение для наблюдения фольг составляло 200 кВ, для экстракционных реплик 160 кВ. Микроструктурные исследования проводились как в светлом, так и в темном поле.

2.10 Методика оценки размера зерен и фрагментов

Средний размер фрагментов/зерен определяли методом секущей (или методом сетки) - подсчета количества пересечений границ зерен с линиями сетки. Размер сетки подбирался таким образом, чтобы размер ее ячейки был меньше, чем размер самого мелкого фрагмента/зерна на исследуемой области. При этом увеличение подбирали так, чтобы на исследуемой поверхности было не менее 50 фрагментов/зерен. Общее количество измеренных фрагментов (зерен) было не менее 500. При анализе ПЭМ изображений учитывались как малоугловые, так и большеугловые границы фрагментов. Определяли суммарную длину отрезков L , выраженную в миллиметрах натуральной величины на шлифе, и суммарное число пересеченных зерен N . Средний условный диаметр зерна (D_i) в мм вычисляли по формуле:

$$D_i = L/N. \quad (2.3)$$

Описание методики точности определения статистической ошибки приведено в п. 2.15.

2.11 Методика определения среднего расстояния между частицами и плотности распределения

Оценка морфологических и размерных характеристик ансамбля частиц вторичных фаз с размером более 0,5 мкм осуществлялась с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ). Для анализа более мелких включений, включая частицы размером порядка 5–10 нм, применялся

просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) при помощи экстракционных реплик. С целью повышения достоверности результатов проводилась панорамная съемка.

Количество частиц на единицу площади находилось по формуле:

$$\rho_{част} = n/S, \quad (2.4)$$

где n – количество частиц; S – площадь области обсчета, мкм².

Панорамы в ПЭМ (реплики) снимались как в светлом, так и в темном поле. Общая площадь панорамных изображений в ПЭМ составляла не менее 30 мкм². Съемка проводилась не менее чем из двух областей для каждого состояния. Количество обсчитанных частиц составляло 1000-1500 на каждом состоянии. Расчет среднего расстояния между мелкими частицами размером менее 100 нм проводился по следующей формуле:

$$l = \sqrt{\frac{S}{n}}. \quad (2.5)$$

Описание методики точности определения статистической ошибки приведено в п. 2.15.

2.12 Методика измерения микротвердости

Микротвердость измерялась при помощи микротвердомера Micromet 5101 по методу Виккерса [116]. Нагрузка составляла 100 г, время выдержки 10 с. После снятия нагрузки и измерения параметров полученного отпечатка алмазного индентора определяли значения микротвердости при помощи программного обеспечения. Обсчет производился по формуле:

$$HV = \frac{0,189 \cdot P}{d^2} \cdot 10^6, \quad (2.6)$$

где P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному индентору, Н;

d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей квадратного отпечатка, мкм.

Описание методики точности определения статистической ошибки приведено в п. 2.17.

2.13 Методика испытаний на растяжение

Для механических испытаний на растяжение использовались малые образцы длина рабочая часть (длиной 3,5 мм, толщиной 0,8 мм, шириной 1,5 мм) которых соответствовала центральной области $R/2$. Испытания проводились на специальной разрывной машине АУСМИМО при температуре 22 °C. Скорость деформации составляла 10^{-1} с⁻¹. Для каждого состояния было испытано не менее 2 образцов.

Определение механических характеристик происходило в соответствии с ГОСТ 1497-84. Временное сопротивление или предел прочности (σ_b) – напряжение, определяли по формуле:

$$\sigma_b = P_{max}/F_0, \quad (2.7)$$

где F_0 – первоначальная площадь поперечного сечения, мм; P_{max} – максимальная нагрузка, Н;

Величину относительного удлинения (пластичности) определяли по формуле:

$$\Delta = (L_k - L_0)/L_0 \times 100\%, \quad (2.8)$$

где L_0 – исходная длина образца, мм; L_k – конечная длина образца, мм; Δ – относительное удлинение.

Относительное сужение после разрыва в %, вычислялось по формуле:

$$\Psi = (S_0 - S_k)/S_0 \times 100\%, \quad (2.9)$$

где S_0 – исходная площадь образца мм²;

S_k – конечная площадь образца, мм²;

Ψ – относительное удлинение.

Описание методики точности определения статистической ошибки приведено в п. 2.17.

2.14 Методика измерения удельной электропроводности

Электрическая проводимость является структурно чувствительной характеристикой и, следовательно, позволяет косвенно оценивать структуру и свойства материалов. В исследовательской практике этот метод особенно эффективен для наблюдения быстропротекающих динамических процессов структурных превращений, недоступных для изучения прямыми методами. Как правило, косвенная оценка основана на сравнении исследуемого образца с эталоном или с тарировочной зависимостью.

Измерение удельной электропроводности проводилось вихревоковым прибором для определения удельной электропроводности цветных металлов и сплавов ВЭ-27НЦ/6 согласно ГОСТ [117]. Значения электропроводности представлены в международной системе единиц IACS (International Annealed Copper Standard), где за эталонное значение (100% IACS) принята удельная электропроводность отожженной технически чистой меди, составляющая 58 МСм/м при температуре 20°C. Все измерения электропроводности проводились при стабилизированной комнатной температуре (22 °C).

Среднее значение находилось по формуле:

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n}, \quad (2.10)$$

где i – номер измерения, n – общее число измерений на одном образце.

2.15 Методика рентгеноструктурного анализа

Для проведения рентгеноструктурного анализа были подготовлены образцы диаметром 3 мм из области R/2 (рисунок 2.1). Количество образцов на состояние составляло не менее 2 шт.

Дифрактограммы получали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE по схеме «Брэгг-Брентано», с использованием CuKα излучения, генерированного при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. При этом использовали вертикальную (2/3 градуса) и горизонтальную (0,6 мм) ограничивающие щели и щель Соллера

$2,5^\circ$ на первичном пучке, а на отраженном – вертикальную щель ($2/3$ градуса) и горизонтальную ($0,6$ мм) и щель Соллера $2,5^\circ$. Перед детектором устанавливали графитовый монохроматор. Дифрактограммы снимали с шагом $0,05^\circ$ в интервале от 30° до 110° .

Расчет параметра решетки, распределения ОКР по размерам, плотности краевых и винтовых дислокаций и эффективного радиуса дислокаций проводили путем анализа дифрактограмм в рамках WPPM подхода, реализованной в программе PM2K [118]. Погрешность измерения параметра решетки варьировалась в пределах $0,0001 - 0,0004 \text{ \AA}$.

2.16 Калориметрические исследования

Исследование эволюции энергетического состояния сплава состава Cu- $0,6\text{Cr}-0,1\text{Zr}$, связанной с протеканием фазовых превращений, осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением установки NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Процесс нагрева осуществлялся до температуры 550°C со скоростью 30 K/min .

2.17 Определение точности статистической оценки

Количественный анализ структурных характеристик требует оценки возможной погрешности измерений для более точной интерпретации полученных результатов и построения выводов. Оценка погрешности количественного структурного анализа проводилась в соответствии с ГОСТ Р 8.736-2011.

Абсолютная статистическая ошибка ε определялась как разность между математическим ожиданием (истинным средним значением) исследуемого параметра и выборочным средним, полученным при обработке экспериментальных данных. Для выборки объемом N измерений величина ε рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon = |a - \bar{a}|, \quad (2.14)$$

Ввиду того, что генеральную среднюю величину а определить было нефозможно, поэтому ошибку можно рассчитать по следующей формуле:

$$\varepsilon = t\sigma(\bar{a}), \quad (2.15)$$

где $\sigma(\bar{a})$ – среднее квадратичное отклонение средней арифметической выборки; t – нормированное отклонение.

среднее квадратичное отклонение выборочного среднего (стандартная ошибка) может быть определено эмпирическим способом через проведение серии повторных х измерений. На исследуемой области необходимо провести z выборок, по x измерений в каждой выборке. После чего представляется возможность среднюю арифметическую величину для каждой выборки:

$$\bar{a} = \frac{1}{x}(a_1 + a_2 + \dots + a_x) \quad (2.16)$$

$$\sigma(\bar{a}) = K \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_x^2}{x} - (\bar{a})^2} \quad (2.17)$$

$$K = \sqrt{\frac{x}{x-1}}. \quad (2.18)$$

Полученные значения средних арифметических величин $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots, \bar{a}_x$, а вместо x в формулы 2.17 и 2.18 подставляется число независимых выборок z :

$$\sigma(\bar{a}) = K \sqrt{\frac{\bar{a}_1^2 + \bar{a}_2^2 + \dots + \bar{a}_z^2}{z} - (\bar{a}_0)^2}, \quad (2.19)$$

где \bar{a}_0 – средняя арифметическая всех выборочных средних.

Нормированное отклонение (степень вариации) t связана с доверительной вероятностью P :

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (2.20)$$

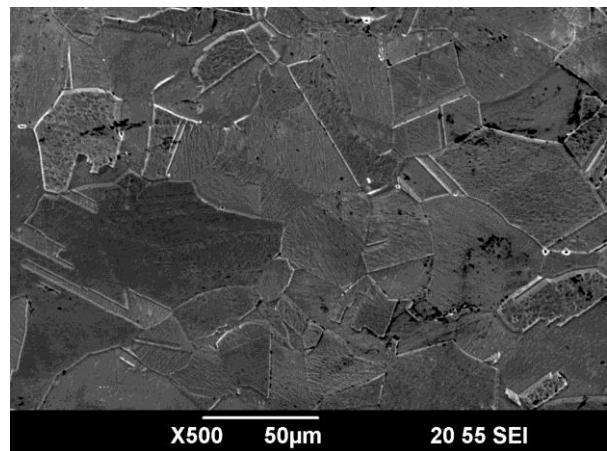
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ НА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА Cu-0,6Cr-0,1Zr В СОСТОЯНИИ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

В данной главе приведены результаты исследований изменений структуры и свойств медного сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr подвергнутого КВД. Установлено влияние исходного состояния на изменение характеристик материала при ИПД. КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с низкой концентрацией твердого раствора и высокой долей крупных частиц вторых фаз приводит к немонотонному изменению основных структурно-чувствительных характеристик образцов в ходе кручения под высоким давлением - электропроводности, параметра решетки и микротвердости. Такое нетипичное поведение определяется, прежде всего, сложными структурно-фазовыми превращениями, происходящими с частицами вторых фаз и приводящими к немонотонному изменению концентрации легирующих элементов в твердом растворе медной матрицы. Это предположение о важной роли именно фазовых превращений, а не высокой плотности дислокаций, подтверждается сравнительными данными аналогичных параметров для меди марки М1, подвергнутой той же обработке, где основной механизм трансформации структуры дислокационный.

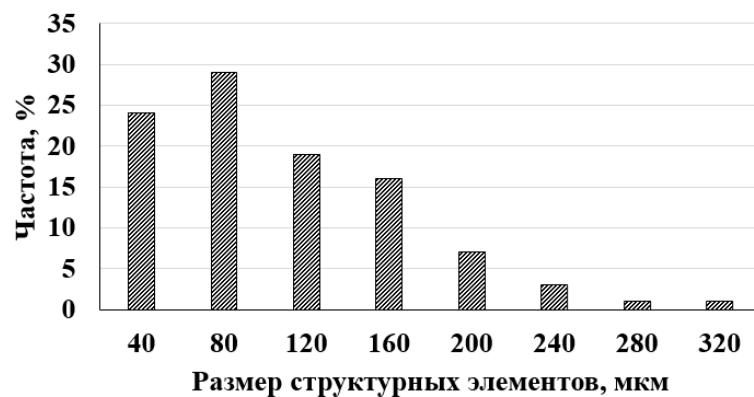
3.1 Формирование структуры и свойств исходного состояния технически чистой меди и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr

3.1.1 Технически чистая медь марки М1

Прутки из технически чистой меди марки М1 отжигали при температуре 600 °C в течение 1 часа с последующим охлаждением на воздухе. В полученном крупнозернистом состоянии наблюдаются крупные двойники отжига (рисунок 3.1).



а



б

Рисунок 3.1 – Изображение структура меди марки М1 после отжига (а) и гистограмма распределения по размерам зерен (б). Световая металлография

Микротвердость в исходном состоянии составила 760 ± 20 МПа, электропроводность 93 ± 2 % IACS. Наличие примесей в технически чистой меди (такие как оксиды, железо и др.) приводит к некоторому уменьшению электропроводности.

3.1.2 Сплав Cu-0,6Cr-0,1Zr

С целью комплексного анализа влияния исходного состояния на структурно-фазовые процессы в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr подвергнутого КВД, в работе были использованы 2 исходных состояния этого сплава. В одном случае за исходное было принято состояние после высокотемпературной обработки при 1050°C с выдержкой 1 час и последующей закалкой в воду. Таким образом, в образце было

сформировано крупнозернистое состояние со средним размером зерна 34 ± 12 мкм (рисунок 3.2) и пересыщенным твердым раствором, для которого характерно низкое значение электропроводности исследуемого сплава – 33 % IACS. Микротвердость закаленного состояния составила 720 МПа. В состоянии с пересыщенным твердым раствором оценка размера и распределения крупных частиц при помощи РЭМ показала, что средний размер составляет $0,83\pm0,03$ мкм, а среднее расстояние между их центрами 15 ± 2 мкм. Анализ частиц вторых фаз выполненный при помощи угольных реплик позволил идентифицировать наноразмерные частицы средним размером 45 ± 5 нм, расположенные на расстоянии 460 ± 20 нм.

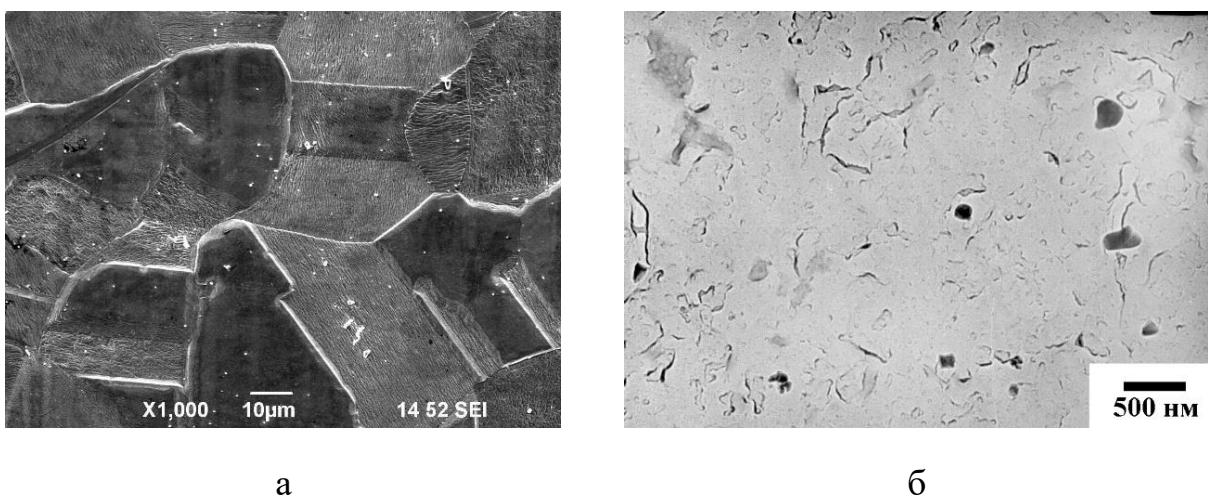


Рисунок 3.2 – Структура сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr после выдержки при 1050 $^{\circ}\text{C}$ и закалки (РЭМ) (а), изображение угольной реплики с частицами вторых фаз (ПЭМ) (б) [119]

На рисунке 3.3 а представлена схема, по которой было получено второе состояние сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с низкой концентрацией ТР. Температура старения 450 $^{\circ}\text{C}$ выбрана на основании литературных данных [2, 78, 79] и результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 3.4).

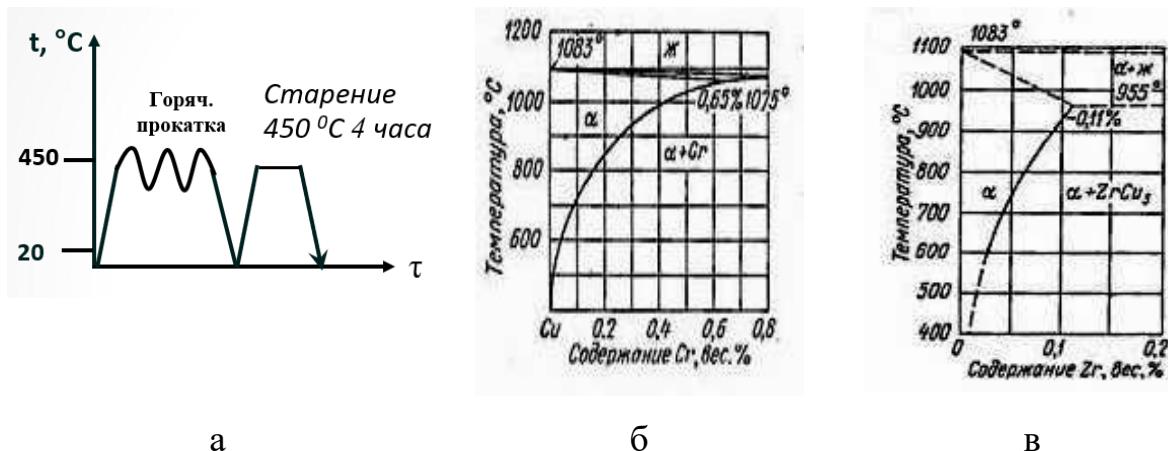


Рисунок 3.3 – Схема термообработки образцов сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr(а), диаграммы равновесного состояния систем Cu-Cr (б) [2] и Cu-Zr (в) [2]

Экзопик наблюдаемый на калориметрической кривой (линия 1 - рисунок 3.4) при температуре 450 °С свидетельствует о процессе распада ТР в исходном состоянии с пересыщенным ТР. В случае состояния сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с низкой концентрацией ТР, такой пик отсутствует (линия 2 - рисунок 3.4).

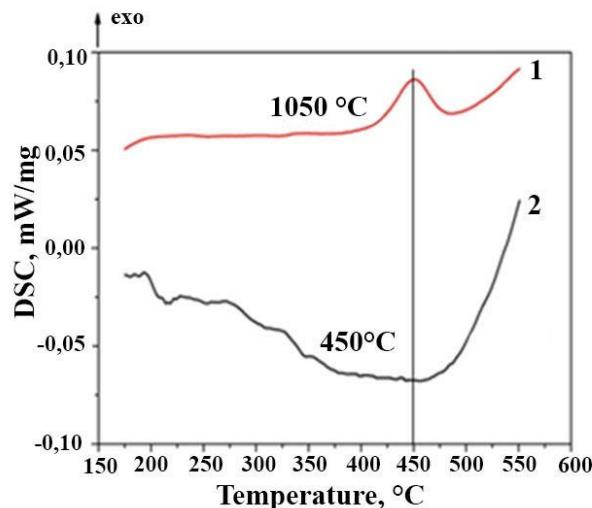


Рисунок 3.4 – Калориметрические кривые для состояний после закалки при 1050 °С и после длительного старения при 450 °С

При данной температуре существенно повышается диффузионная активность, что обеспечивает высокую скорость распада ТР. Вместе с тем, этой температуре соответствует довольно низкая - близкая к нулю - равновесная концентрация твердого раствора хрома и циркония в меди, что хорошо иллюстрируют приведенные диаграммы равновесных состояний систем Cu-Cr и Cu-Zr (рисунок 3.2б, в) [120].

Критерием достижения требуемого структурного состояния были стабильные и максимально возможные при такой термообработке значения электропроводности и микротвердости (рисунок 3.5). Микротвердость материала за 1 час достигала значения 1660 ± 50 МПа, а электропроводность $86 \pm 2\%$ IACS, после чего оба значения оставались постоянными в течении 4 последующих часов старения. Предел прочности образцов по результатам механических испытаний на растяжение составил 560 ± 20 МПа.

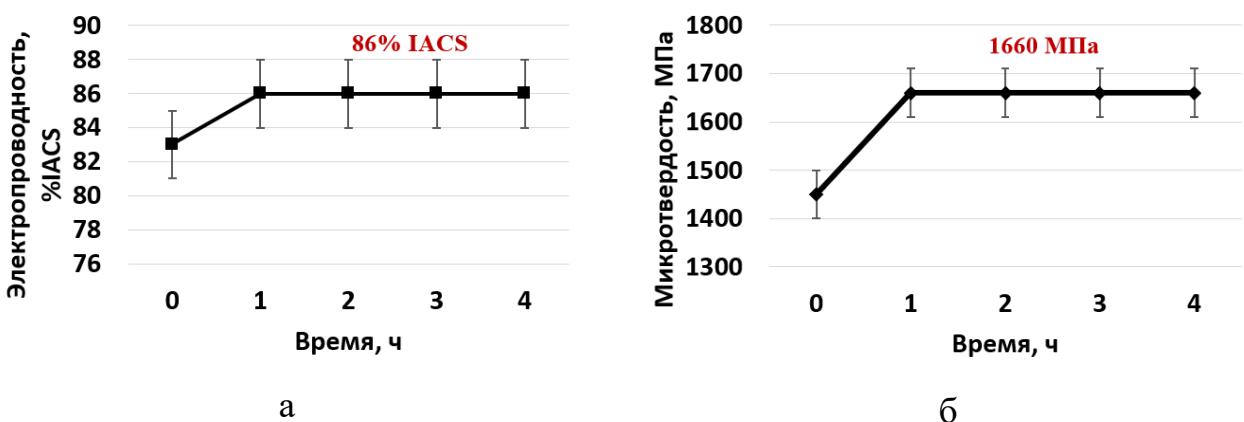


Рисунок 3.5 – Влияние времени старения при температуре 450°C на изменение электропроводности (а) и микротвердости (б)

Проводимость сплава даже после продолжительного старения, т.е. при практически полном отсутствии хрома и циркония в твердом растворе, заметно ниже, чем проводимость чистой меди. Это связано, в основном, с присутствием трудно устранимых из промышленных сплавов примесей, таких как кислород и железо, оказывающих сильное влияние на проводимость.

Отсутствие экзопика в области температуры 450°C , характеризующего распад ТР, подтверждает низкую концентрацию ТР в отожженном сплаве (ДСК - линия 2 - рисунок 3.4).

После длительного старения формируется крупнозернистая структура со средним размером зерна 47 ± 2 мкм и коэффициентом вытянутости формы $k=1:3$ (рисунок 3.6).

На мезоуровне (РЭМ) наблюдались крупные микронные частицы вторых фаз наиболее вероятным размером $1,0 \div 1,5$ мкм. Межчастичное расстояние составляло

около 11,0 мкм. При этом по форме можно выделить как вытянутые, так и округлые или овальные частицы. Исследования экстракционных реплик и анализ электронограмм частиц вторых фаз при помощи ПЭМ, а также сопоставление с данными химического анализатора позволили их идентифицировать. Овальные и круглые частицы могут иметь в своем составе хром, например, CuCr₄или CuCr [121, 122]. Частицы вытянутой формы могут содержать как хром, так и принадлежать фазе Cu₅Zr [20].

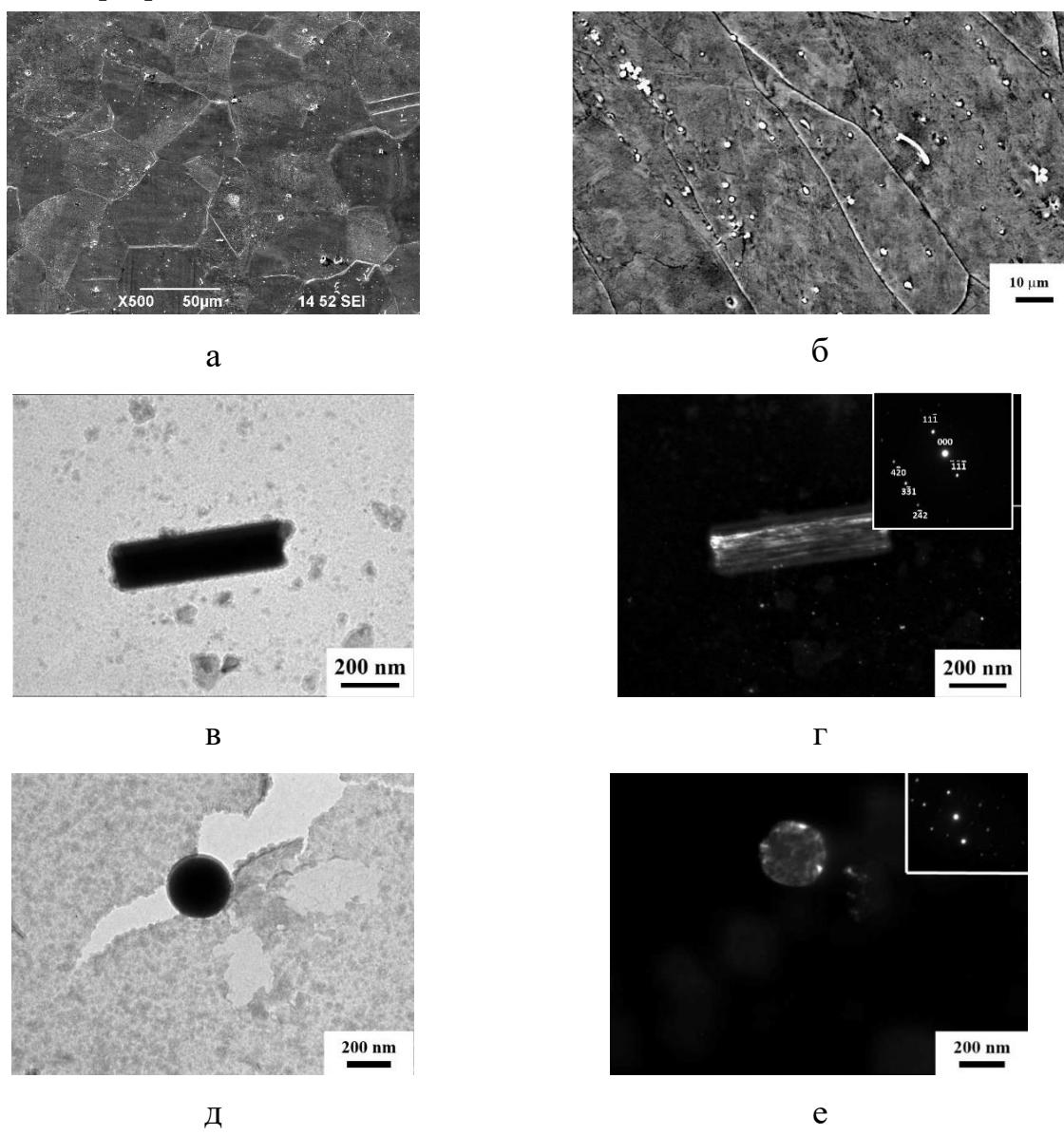


Рисунок 3.6 – Изображение структуры исходного состояния (РЭМ) (а, б), изображение частиц Cr или CuCr₄ (светлопольные и темнотпольные изображения) и их электронограмм (б, в, г, д) (экстракционные реплики - ПЭМ) [119]

Таким образом длительное старение прокатанного сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr ведет к формированию низкой концентрации ТР и ансамбля частиц преимущественно микронного размера, которые имеют вытянутую (стержневидную) или окружную форму. Такое исходное состояние сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr является удобным для изучения процессов фазовых превращений, происходящих с частицами вторых фаз в ходе кручения под высоким давлением. Такое структурное состояние способствует исключению процесса деформационно-стимулированного распада ТР на первых этапах деформации, т.е. формирует преимущественные условия для проявления определенных механизмов фазовых превращений, что облегчает дальнейший анализ эволюции структуры и свойств сплава в ходе КВД.

3.2 Влияние кручения под высоким давлением на эволюцию структуры и свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr

3.2.1 Исследование микроструктуры и свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состоянии пересыщенного твердого раствора

В данном разделе проведем анализ изменения структуры и свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в закаленном состоянии подвергнутого КВД с целью последующего определения зависимости наблюдаемых структурных изменений от исходного состояния материала.

Анализ микроструктуры, проведенный при помощи ПЭМ (рисунок 3.7), свидетельствует об измельчении структуры после 1 оборота, средний размер фрагментов составляет 245 ± 20 нм. После 5 оборотов средний размер фрагментов уменьшается до 110 ± 15 нм.

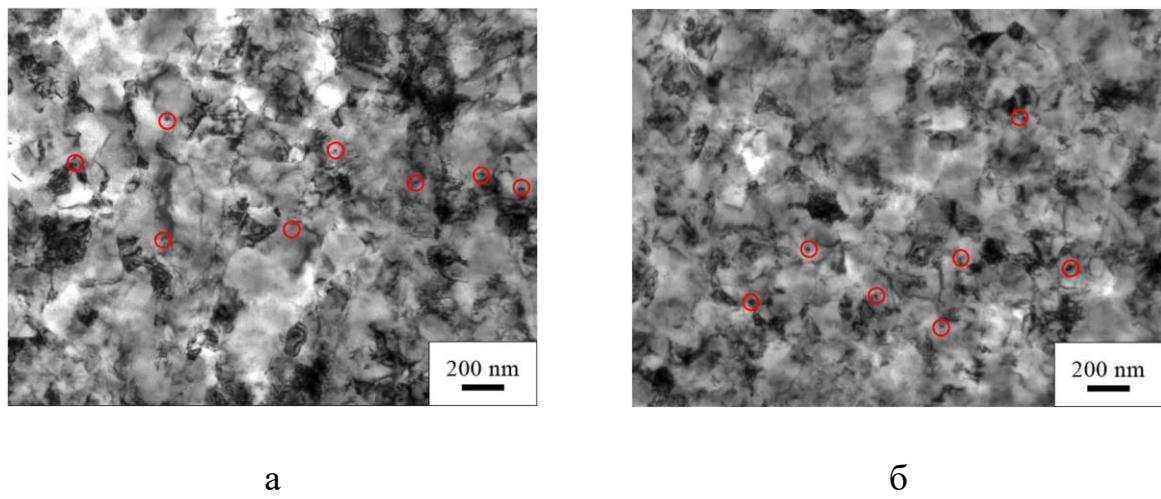


Рисунок 3.7 – Изображение микроструктуры после КВД 1 оборот (а) и 5 оборотов (б) [119]

Количественный анализ наноразмерных частиц и их распределения по светло- и темнопольным изображениям, полученным при помощи ПЭМ, свидетельствует об увеличении количества частиц. После 1 и 5 оборотов КВД средний размер частиц составил 15 ± 4 нм и 17 ± 6 нм соответственно. Среднее межчастичное расстояние составило 280 ± 55 и 210 ± 40 нм для 1 и 5 оборотов, соответственно.

Деформация кручением приводит к существенному упрочнению уже после 1 оборота, микротвердость возрастает до 1600 ± 55 МПа и до 1830 ± 50 МПа после второго оборота (рисунок 3.8). С последующим увеличением количества оборотов микротвердость остается неизменной. Электропроводность с исходного значения 33 ± 2 % IACS снижается до 23 ± 2 % IACS за первый оборот и также с дальнейшим увеличением количества оборотов остается на уровне 21 ± 2 % IACS. Наблюдаемое снижение электропроводности материала может быть обусловлено комплексом взаимосвязанных структурных факторов. Первичным механизмом может являться возникающее в результате пластической деформации увеличение плотности дислокаций, приводящее усилинию рассеяния электронов. Другим механизмом является процесс растворения исходных частиц, сохранившихся после высокотемпературной обработки.

Старение после КВД при 450 °C, свидетельствует о процессе распада пересыщенного твердого раствора в каждом состоянии [119, 123]. Микротвердость возрастает максимум до 2500 ± 65 МПа, а электропроводность до 69 ± 2 %IACS (рисунок 3.8). Можно наблюдать монотонный вид кривых микротвердости и электропроводности [119, 123]. Это качественно свидетельствует о процессе распада пересыщенного твердого раствора при пост-деформационной термообработке.

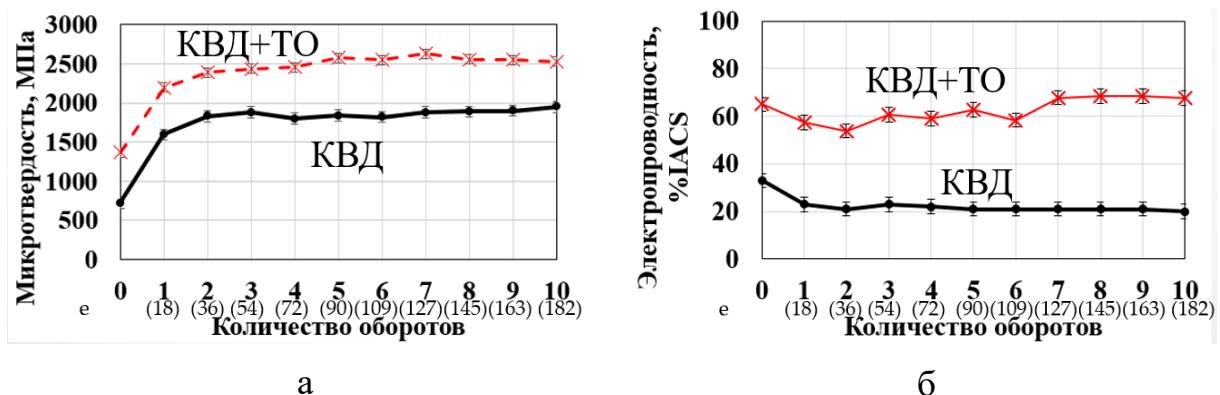


Рисунок 3.8 –Изменение микротвердости и электропроводности сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в условиях КВД. Черной линией показаны изменения свойств после КВД, красной линией –после старения [119]

Таким образом, комплексный анализ структуры и свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr свидетельствует об измельчении структуры при КВД, формировании структуры с размерами фрагментов около 130 ± 20 нм уже после 1 оборота, что приводит к монотонному изменению микротвердости вплоть до 10 оборотов. Характер кривой зависимости электропроводности от количества оборотов до и после старения (рисунок 3.8) свидетельствует о том, что процесс распада пересыщенного твердого раствора происходит в условиях постдеформационной термообработке материала при температуре 450 °C.

3.2.2 Исследования микроструктуры меди и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в состаренном состоянии в процессе КВД

При кручении под высоким давлением образцов из технически чистой меди M1 и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в твердом растворе происходит измельчение структуры

матрицы до нанометрических размеров (рисунок 3.9). Важно, что процесс уменьшения размера фрагментов после 1 оборота для обоих материалов происходит монотонно (рисунок 3.10). Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры показали, что средний размер фрагментов в образцах технически чистой меди сразу после 1 оборота составляет 135 ± 12 нм, после чего монотонно уменьшается и после 10 оборотов минимальный средний размер фрагментов достигает 90 ± 10 нм. В сплаве уменьшение размера фрагментов происходит так же монотонно, но медленнее, и становится равным 110 ± 15 нм после 10 оборотов. Уровень накопленной плотности дислокаций в меди и низколегированных медных сплавах, подверженных КВД, составляет порядка 10^{15}м^{-2} согласно данным РСА [124, 125].

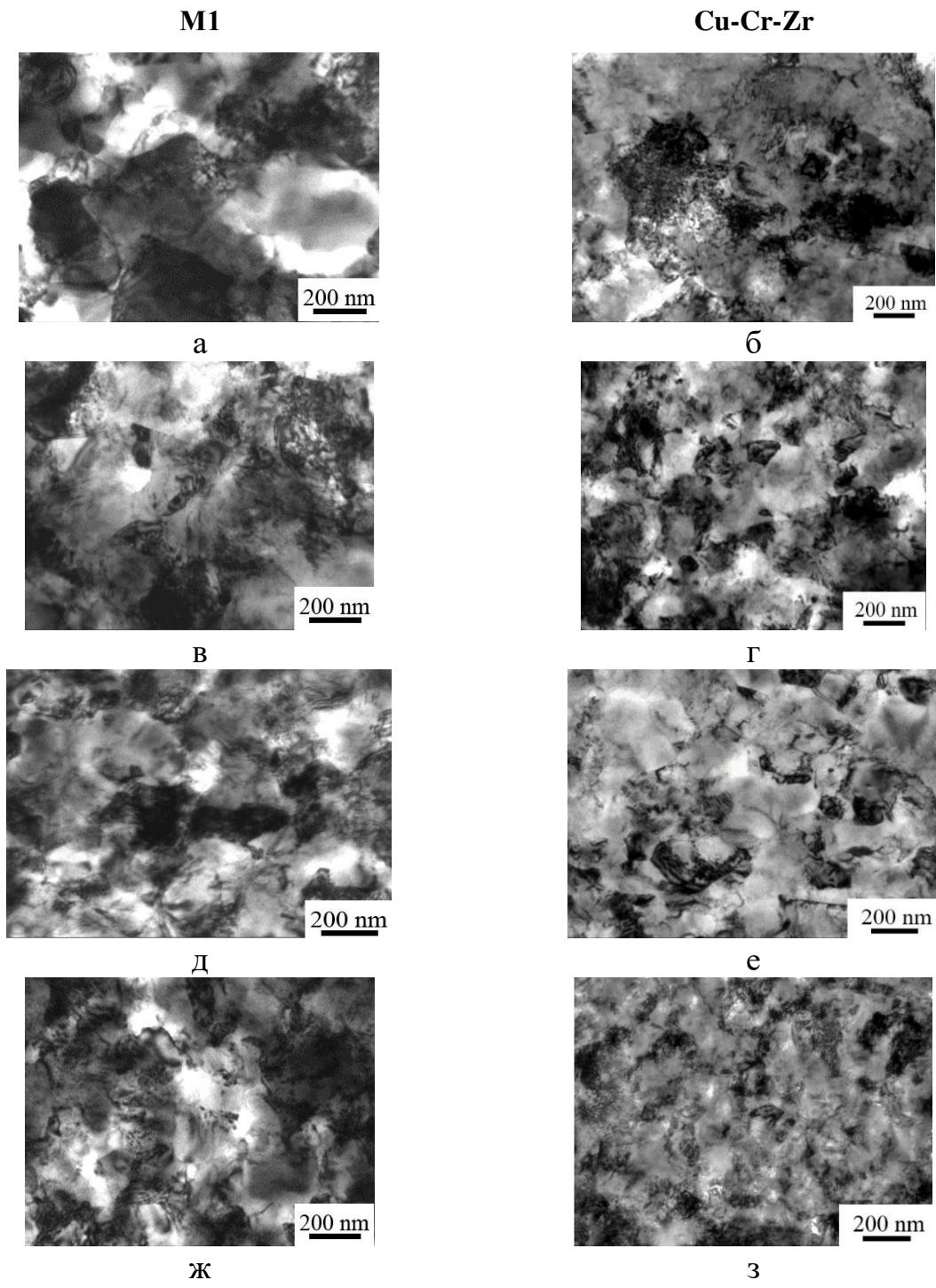


Рисунок 3.9 – Микроструктура технически чистой меди М1 и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr после КВД (ПЭМ): а, б – 1 оборот; в, г – 4 оборотов; д, е – 6 оборотов; ж, з – 10 оборотов

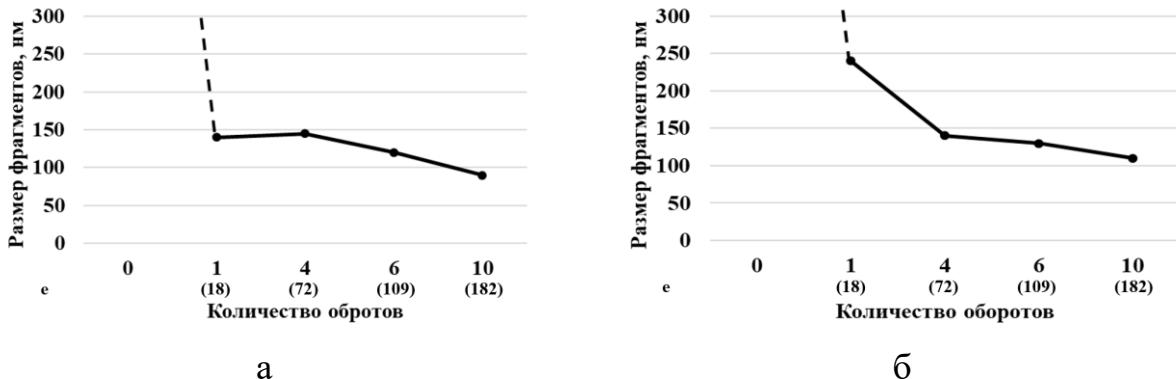


Рисунок 3.10 – График изменения среднего размера фрагментов меди М1 и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД (ПЭМ)

На рисунке 3.11 представлен график изменения значений областей когерентного рассеивания (ОКР) в процессе КВД, видно, что при 1 - 4 оборотах величина ОКР уменьшается, после чего практически не меняется (рисунок 3.11). Результаты анализа ОКР отражают изменения, происходящие с зернами и их границами, и подобный вид качественно свидетельствует о том, что изменения зернистой структуры не связаны с наблюдаемым немонотонным поведением физических и других структурных параметров сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД

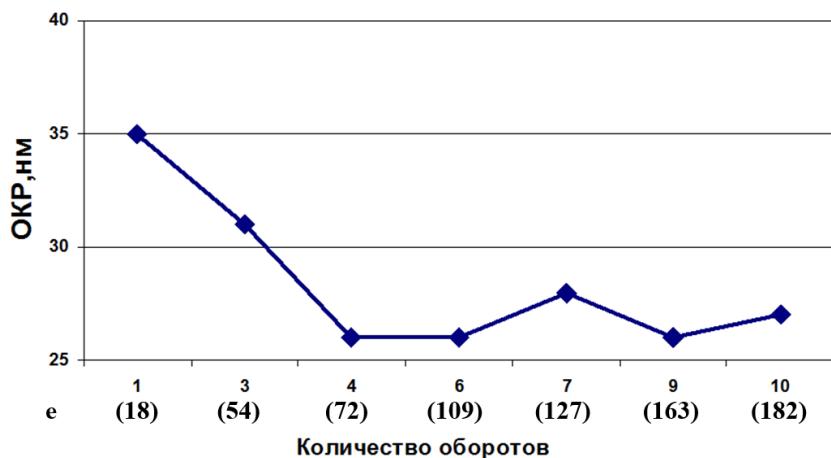


Рисунок 3.11 – Изменение области когерентного рассеяния в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr при КВД (PCA)

Для изучения деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз необходимо проанализировать характер изменения параметров структурно-чувствительных к концентрации растворенных элементов. В случае

низколегированных бронз такими чувствительными индикаторами являются электропроводность и параметр решетки, слабо зависящие от структурных дефектов.

3.2.3 Влияние накопленной деформации на изменение структурно-чувствительных характеристик сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr

С целью разделения влияния эффектов, связанных с дислокационными механизмами и фазовыми превращениями, измерения электропроводности проводили на образцах меди М1 и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, подвергнутых КВД.

Как уже было описано выше, измельченная до нанометрических размеров структура формируется с повышением накопленной деформации при КВД в обоих материалах монотонно, но факт измельчения структуры не вносит заметного вклада в изменение электропроводности меди М1. Электропроводность меди, измеренная вихревоковым методом при комнатной температуре, практически не меняется и составляет во всем диапазоне накопленной деформации от 1 до 10 оборотов КВД - $93\pm2\%$ IACS (рисунок 3.9а).

По данным, обобщенным в [126], при холодном деформировании чистой меди наблюдается характерное насыщение роста удельного электрического сопротивления на уровне около $0,4 \text{ н}\Omega\cdot\text{м}$ при степенях деформации 0,7–0,8. Максимальное относительное снижение электропроводности, соответствующее указанному уровню сопротивления и принимая исходную электропроводность в 100 % IACS, составляет всего 2,4 % и в исследуемом диапазоне проводимостей подобное снижение не превышает величины экспериментальной погрешности.

В то же время, измерения электропроводности сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, выполненные не менее чем на 5 образцах на каждом этапе кручения под высоким давлением, показали, что зависимость этой величины от значения накопленной деформации имеет выраженный минимум после 6 оборотов (рисунок 3.12б). В начале - после 1 оборота - наблюдается некоторое уменьшение электропроводности до 80% IACS, затем - с 1 по 4 – это значение практически не меняется, а после 5 и 6

- имеется заметное ее снижение на величину, выходящую за рамки погрешности. На последних этапах КВД (7-10 оборотов) происходит восстановление электропроводности до 80 % IACS.

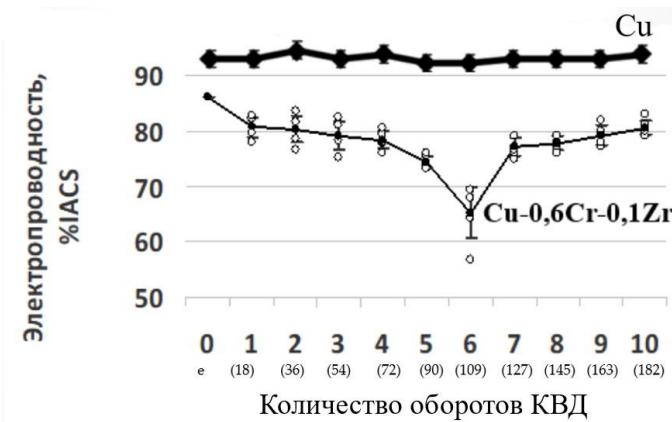


Рисунок 3.12 – Изменения электропроводности меди M1 и сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с увеличением количества оборотов при КВД [127, 128]

Общие закономерности дислокационных изменений структуры при КВД как в меди, так и в исследуемом сплаве, не могут быть причиной немонотонного изменения электропроводности. Можно предположить, что наблюдаемое немонотонное изменение проводимости (рисунок 3.12б) при увеличении накопленной деформации сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, скорее всего, связано с вкладом фазовых превращений частиц вторых фаз различных легирующих элементов при их "растворении-выделении" в медной матрице, приводящих к изменению их концентрации в твердом растворе матрицы сплава.

Очевидно, при двух легирующих элементах оценка их концентрации в растворе только из значения электропроводности невозможна и требует дополнительных данных, которые может дать рентгеноструктурный анализ. Поскольку общие закономерности изменения концентрации твердого раствора легирующих элементов определены данными по электропроводности, то рентгеноструктурный анализ был проведен для характерных точек данной последовательности образцов, а именно для исходного состояния и 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10 оборотов. Изменения параметра решетки показывают немонотонную зависимость (рисунок 3.13), что хорошо коррелирует с характером изменения

электропроводности (рисунок 3.12б): на 6 обороте наблюдается значительное повышение параметра решетки.

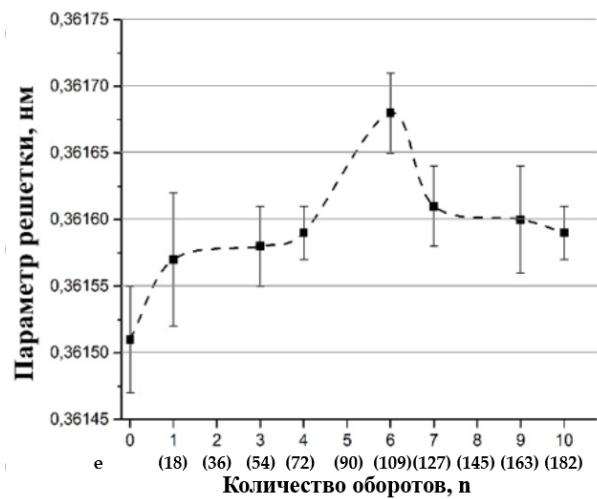


Рисунок 3.13 – Изменение параметра решетки в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД [128]

Согласно работам [129-132], проведенным на пересыщенных твердых растворах, полученных быстрой закалкой из расплава, увеличение параметра решетки связано именно с растворением хрома и циркония в медной матрице. Авторами этих работ установлено, что возрастание параметра решетки происходит линейно при увеличении содержания хрома и циркония. Соответствующие коэффициенты равны $\delta a/[Cr] = 0,26 \div 0,31 \cdot 10^{-3}$ нм/ат.% [129-131] и $\delta a/[Zr] \approx 0,16 \cdot 10^{-2}$ нм/ат.% [132], где [...] обозначает концентрацию соответствующего элемента.

Как было указано ранее, в рассматриваемом диапазоне проводимостей максимальное относительное снижение электропроводности, связанное с дислокационными процессами, не превышает величины экспериментальной погрешности. Следовательно, изменение электропроводности в процессе накопления пластической деформации целесообразно связывать исключительно с изменением концентрации пересыщенного твёрдого раствора. Соответственно, аналогичные выводы распространяются и на изменения параметра кристаллической решётки. Ввиду малого содержания легирующих элементов в данном сплаве их вклады в изменение данных величин можно считать независимыми, то есть аддитивными.

Таким образом, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \rho = \rho_0 + \Delta\rho_{Cr} + \Delta\rho_{Zr} \\ a = a_0 + \Delta a_{Cr} + \Delta a_{Zr} \end{cases}, \quad (3.1)$$

где $\Delta\rho_{Cr}$, $\Delta\rho_{Zr}$ - вклад в электросопротивление от твердого раствора Cr и Zr, соответственно. Как было сказано выше, эти вклады линейно зависят от концентрации растворенных элементов, то есть уравнение принимает вид:

$$\begin{cases} \rho - \rho_0 = A_1 C_{Cr} + A_2 C_{Zr} \\ a - a_0 = B_1 C_{Cr} + B_2 C_{Zr} \end{cases}, \quad (3.2)$$

где C_{Cr} , C_{Zr} -концентрации твердого раствора Cr и Zr соответственно, A_1 , A_2 , B_1 , B_2 -коэффициенты пропорциональности (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Значения коэффициентов пропорциональности.

Коэффициент	Значение	Источник
A_1	$3,9 \cdot 10^{-8}$ Ом \cdot м/ат.%	[124]
A_2	$0,34 \cdot 10^{-8}$ Ом \cdot м/ат.%	[133]
B_1	$0,00031$ нм/ат.%	[134]
B_2	$0,0016$ нм/ат.%	[135]

На рисунке 3.14 представлены рассчитанные графики изменения концентраций ТР хрома и циркония в процессе КВД. Видно, что на 6 обороте происходит увеличение концентрации твердого раствора как хрома, так и циркония.

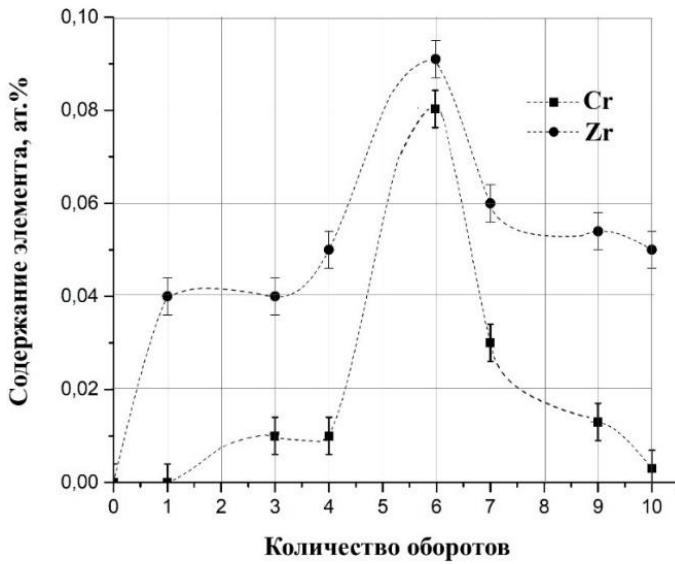


Рисунок 3.14 – Изменение концентрации ТР Cr и Zr [127, 128]

Учитывая, что точность коэффициентов А и В оценивается около 20%, данные результаты показывают вполне удовлетворительное согласие с составом сплава. Сравнивая упругие модули хрома (~ 300 ГПа) и циркония (~ 68 ГПа) и беря во внимание, что цирконий в матрице материала присутствует в виде интерметаллидов имеющих вытянутую форму [20], то можно предположить, что циркониевые частицы разрушаются легче, чем сферические частицы хрома, что приводит к более ускоренному насыщению ТР цирконием.

Таким образом, обнаружено немонотонное изменение электропроводности и параметра решетки. Характер поведения концентрации ТР низколегированного сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД также имеет немонотонный вид и может быть связан только с фазовыми превращениями, соответственно, должен приводить к заметным изменениям характеристик частиц вторых фаз, а также определять уровень формирующихся механических свойств сплава. В связи с этим возникает объективная необходимость в проведении комплексных исследований, направленных на анализ эволюции дисперсионно-упрочняющих частиц на каждом этапе деформационной обработки. Установление закономерностей структурно-фазовых превращений при КВД, позволит проводить прогноз возможного уровня эксплуатационных свойств дисперсионно-упрочняемых бронз.

3.3 Влияние интенсивной пластической деформации на эволюцию ансамбля частиц вторых фаз

В условиях деформационной обработки при постоянных скорости и нагрузке следует ожидать, что минимальная концентрация легирующих элементов в твёрдом растворе реализуется в начальный момент времени, тогда как максимальная — в конце процесса деформации. Однако наблюдаемое поведение концентрации твердого раствора (рисунок 3.14) может показаться противоречащим общим закономерностям диффузионно-контролируемых фазовых переходов. В этой связи стоит обратить внимание на условия ИПД, которые вносят существенные изменения в характер трансформации частиц и происходящих фазовых превращений за счет пластического течения материала.

Исследование изменения формы и плотности ансамбля частиц после КВД проводили на разных структурных уровнях – на мезо- и микроуровне при помощи РЭМ и ПЭМ. Исследования при помощи РЭМ позволили изучить изменения формы крупных частиц размером более 100 нм.

Анализ ансамбля наноразмерных частиц (менее 100 нм) проводили методом угольных реплик (ПЭМ). В исходном состаренном состоянии наноразмерных частиц практически не наблюдается, плотность их расположения составляет 10 мкм^{-2} (рисунок 3.15). На начальном этапе деформации с увеличением количества оборотов возрастает число мелких частиц: после 4-го оборота появляется большое количество мелких частиц размером менее 10 нм - их плотность составляет 90 мкм^{-2} , после 6 оборота их плотность заметно уменьшается до 10 мкм^{-2} , а на 7 обороте существенно возрастает до $\sim 160 \text{ мкм}^{-2}$.

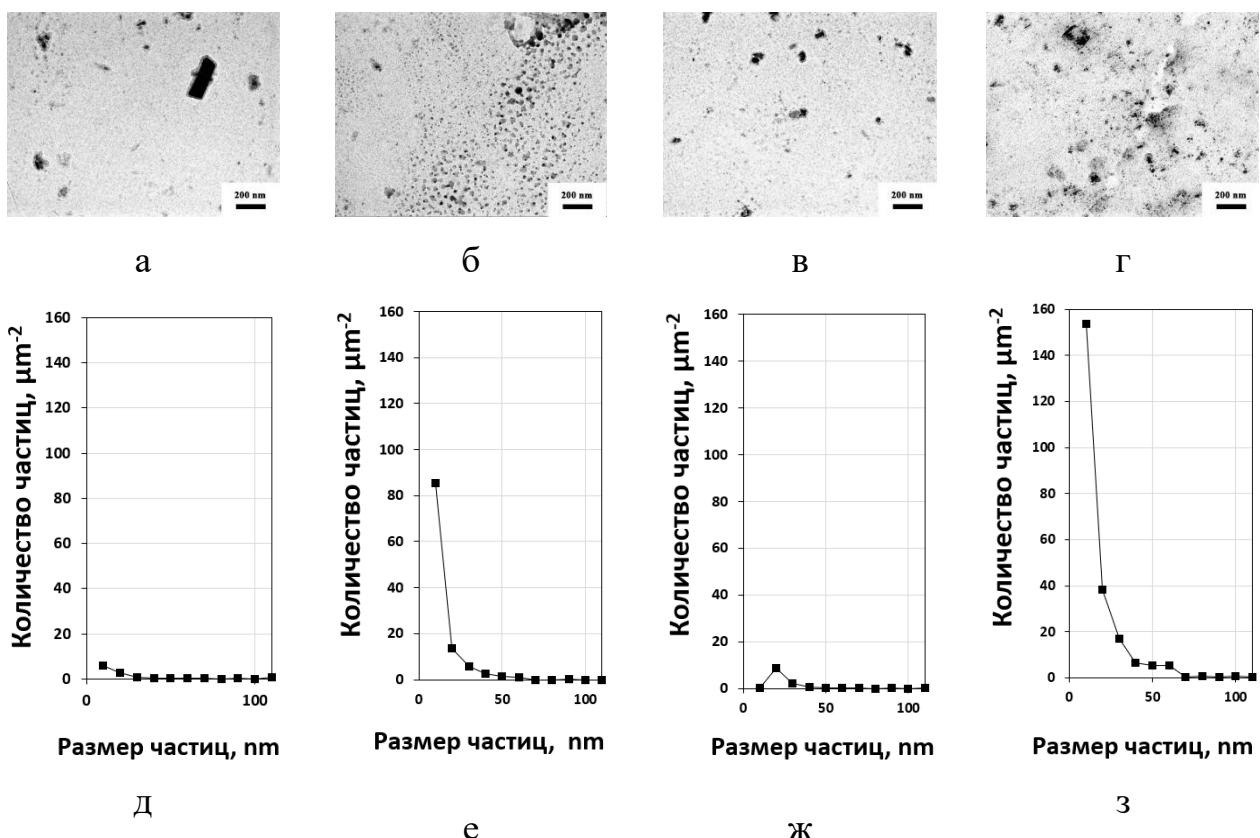


Рисунок 3.15 – Изображение ПЭМ (угольные реплики) в темном поле и графики изменения плотности распределения частиц (а, д – исходное состояние, б, е – 4 оборота, в, ж – 6 оборотов, г, з – 7 оборотов), соответственно [119, 127]

Можно предположить, что возрастание плотности частиц на первых оборотах вызваны измельчением крупных частиц, имевшихся в исходном состоянии [136, 137]. Образовавшиеся фрагменты имеют нерегулярную форму и высокую степень неравновесности интерфейса с матрицей, благодаря чему они подвержены растворению по механизму Гиббса-Томпсона. Именно их растворение вызывает повышение концентрации твердого раствора к 6 обороту и объясняет наблюдающееся повышение их плотности. Наноразмерные частицы, наблюдающиеся после 7 оборота, образовались в результате распада пересыщенного раствора. Они имеют более округлые формы, поэтому более стабильны относительно растворения.

Эта гипотетическая картина подтверждается наблюдениями за эволюцией морфологии частиц.

Исходные крупные сферические и эллиптические частицы хрома и циркония (>100 нм) в процессе КВД претерпевают существенные изменения формы. В процессе воздействия высоких сдвиговых напряжений сначала происходит пластическое вытягивание и далее квазихрупкое разрушение вытянутых частиц в поле напряжений от дислокационных скоплений, как показано на рисунке 3.16.

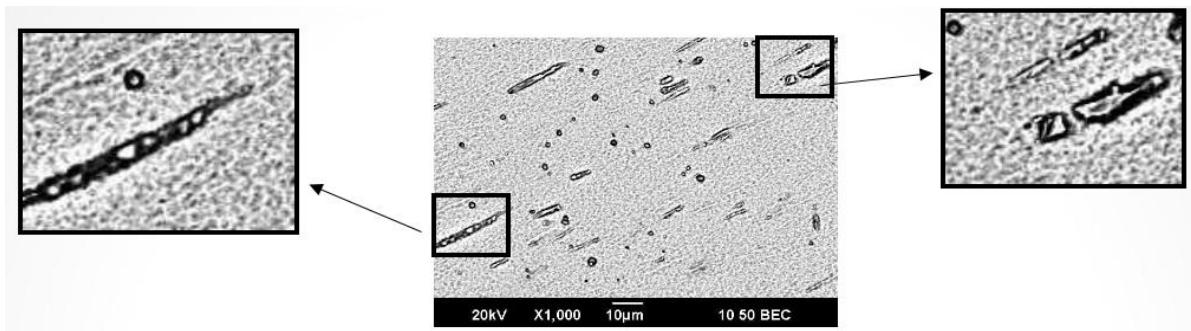


Рисунок 3.16 – Изменение формы и квазихрупкое разрушение частиц вторых фаз при 1 обороте КВД [128]

Действительно, на первоначальных этапах КВД (рисунок 3.17) наблюдаются, в основном, частицы вытянутой формы, однако к 6 обороту это преимущественно сферические частицы. Важно отметить, что форма частиц имеет существенное значение - частицы вытянутой формы более подвержены разрушению по сравнению со сферическими.

1 оборот
4 оборота
6 оборотов

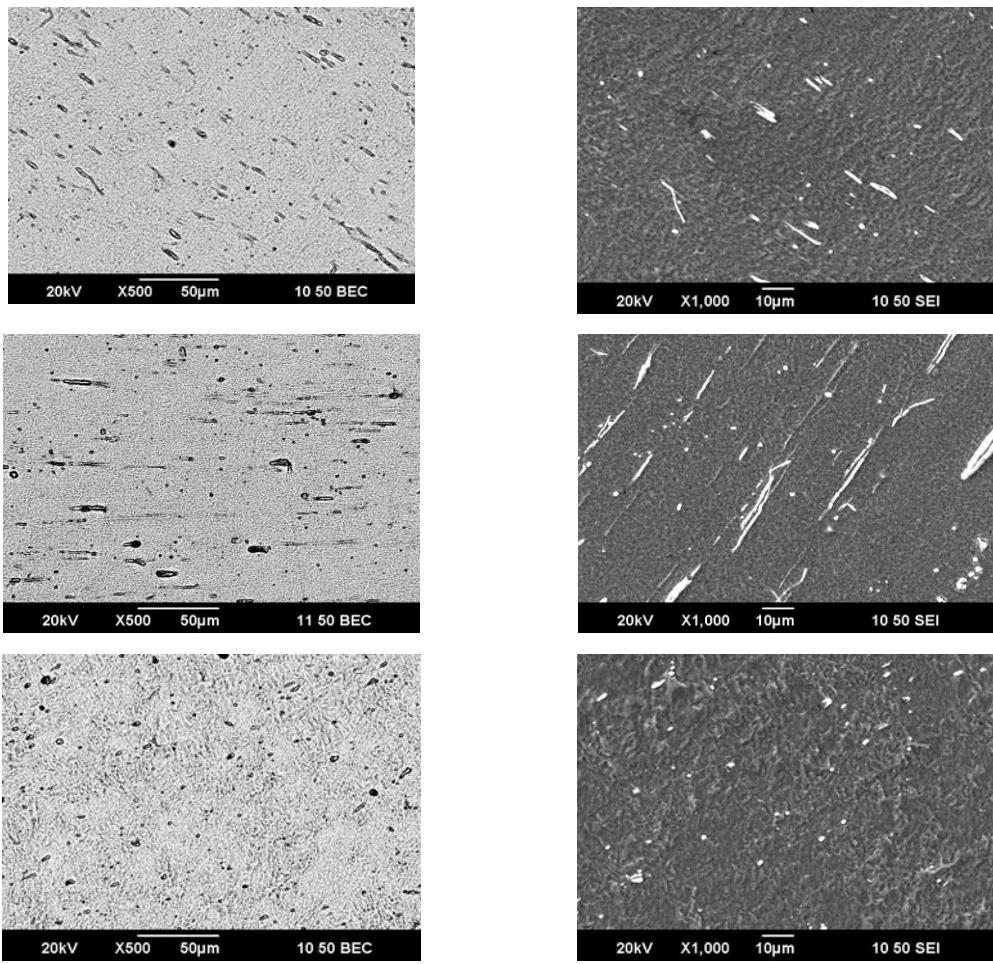


Рисунок 3.17 – Эволюция формы частиц вторых фаз в процессе КВД (РЭМ) [128]

Уменьшение радиуса кривизны поверхности фрагментов частиц, полученных за счет разлома, может приводить к процессу их растворения по механизму Гиббса-Томпсона [138-141].

Микроструктурный анализ частиц, проведенный при помощи методики угольных реплик на ПЭМ, позволил изучить формы частиц. На рисунке 3.18 представлено изображение частицы со ступенькой, которая может быть ступенькой роста или результатом незавершенного дислокационного сдвига. Такие ступеньки становятся концентраторами напряжений, где скапливаются дислокации, приводящие к развитию трещин и последующему разрушению.

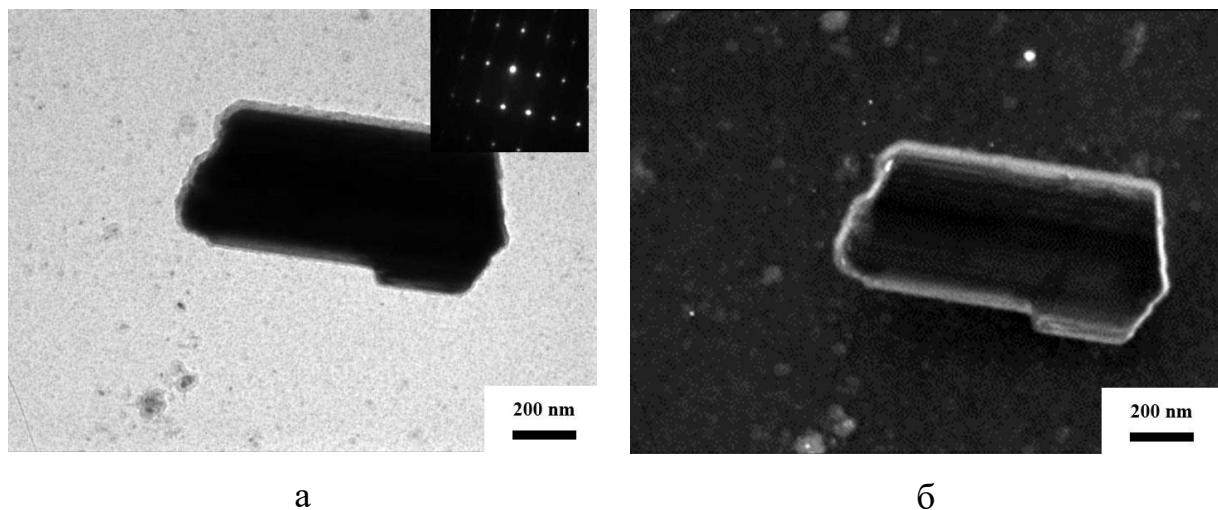


Рисунок 3.18 – ПЭМ изображение частицы со ступенькой на поверхности: светлое поле (а) и темное поле (б) [128]

На рисунке 3.19 хорошо видны выявленные при помощи ПЭМ начальные этапы формирования нескольких транскристаллитных трещин в частице вытянутой формы.

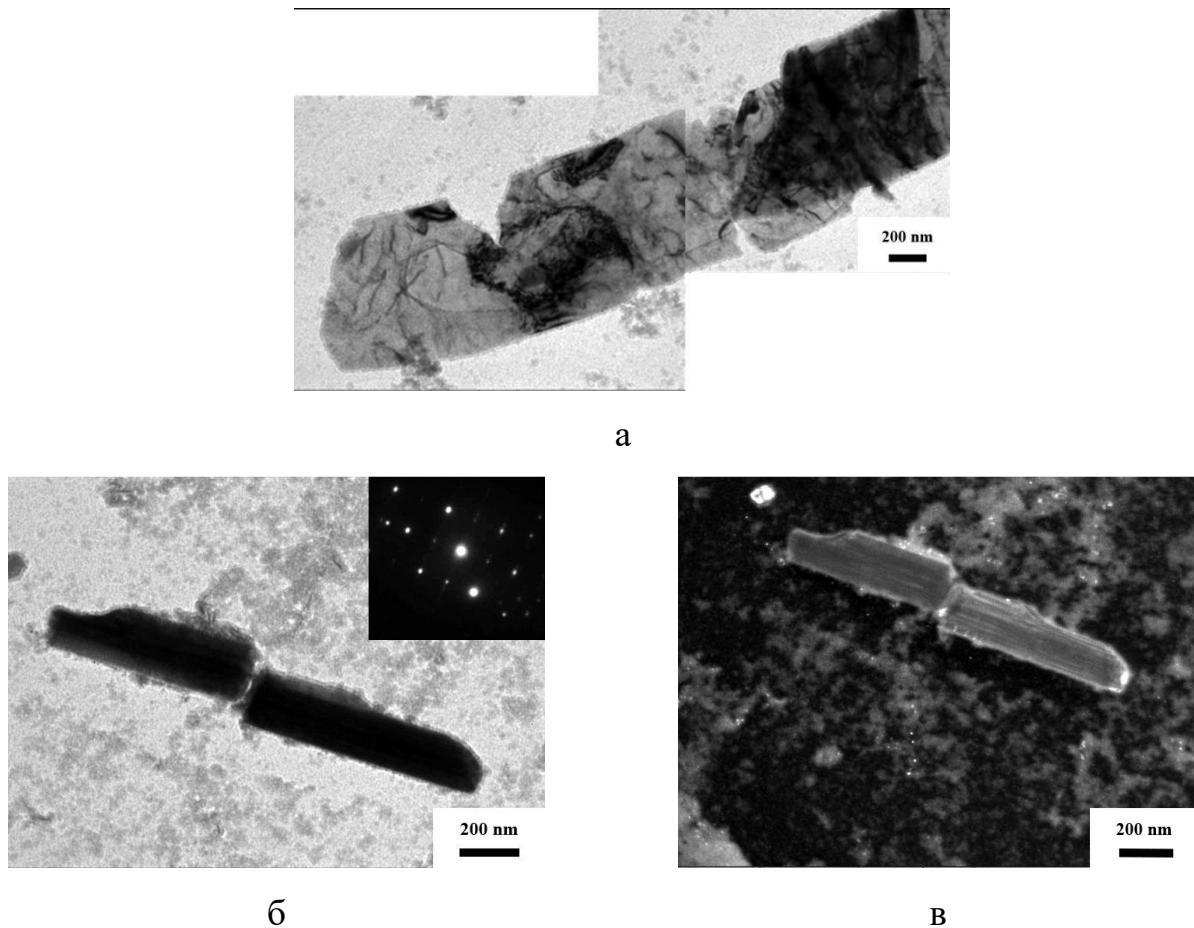


Рисунок 3.19 – Изображение частиц, подверженных растрескиванию и разрушению (а–в) (ПЭМ светлое поле) [127]

Идентификация типа кристаллической решетки по электроннограммам индивидуальных частиц, наблюдавшихся в процессе КВД (рисунок 3.20), показала, что после 4 оборотов КВД наноразмерные частицы хрома имеют ОЦК решетку - такую же, как в исходном состоянии. На темнопольных изображениях ансамбля частиц хорошо видны частицы с полосами сдвига в теле, ведущими к образованию острых ребер.

После 6 оборота сохраняются преимущественно крупные ОЦК частицы, с острых ребер которых происходило растворение. К 7 обороту наблюдаются частицы с разными кристаллическими решетками. Это крупные, предположительно остаточные, частицы с ОЦК решеткой, радиус кривизны границ которых увеличился, поскольку они перешли в более равновесное состояние - в фазу роста. Одновременно появились новые наноразмерные частицы, размером менее 10 нм, имеющие ГЦК решетку. Подобное состояние новых частиц в низколегированных сплавах системы Cu-Cr описывалось в нескольких работах [23-25]. Суть заключается в том, что на этапе формирования частицы сегрегации атомов хрома выстраиваются в соответствии с матричным типом решетки. Частицы с размером, близким к критическому, имеют когерентные границы, что позволяет сохранять минимум поверхностной энергии. При последующем росте увеличиваются напряжения, возникающие на границе раздела фаз ввиду несоответствия параметров решетки из-за разности атомных радиусов. Поэтому частицы хрома перестраиваются в ОЦК решетку, и границы переходят в некогерентное состояние.

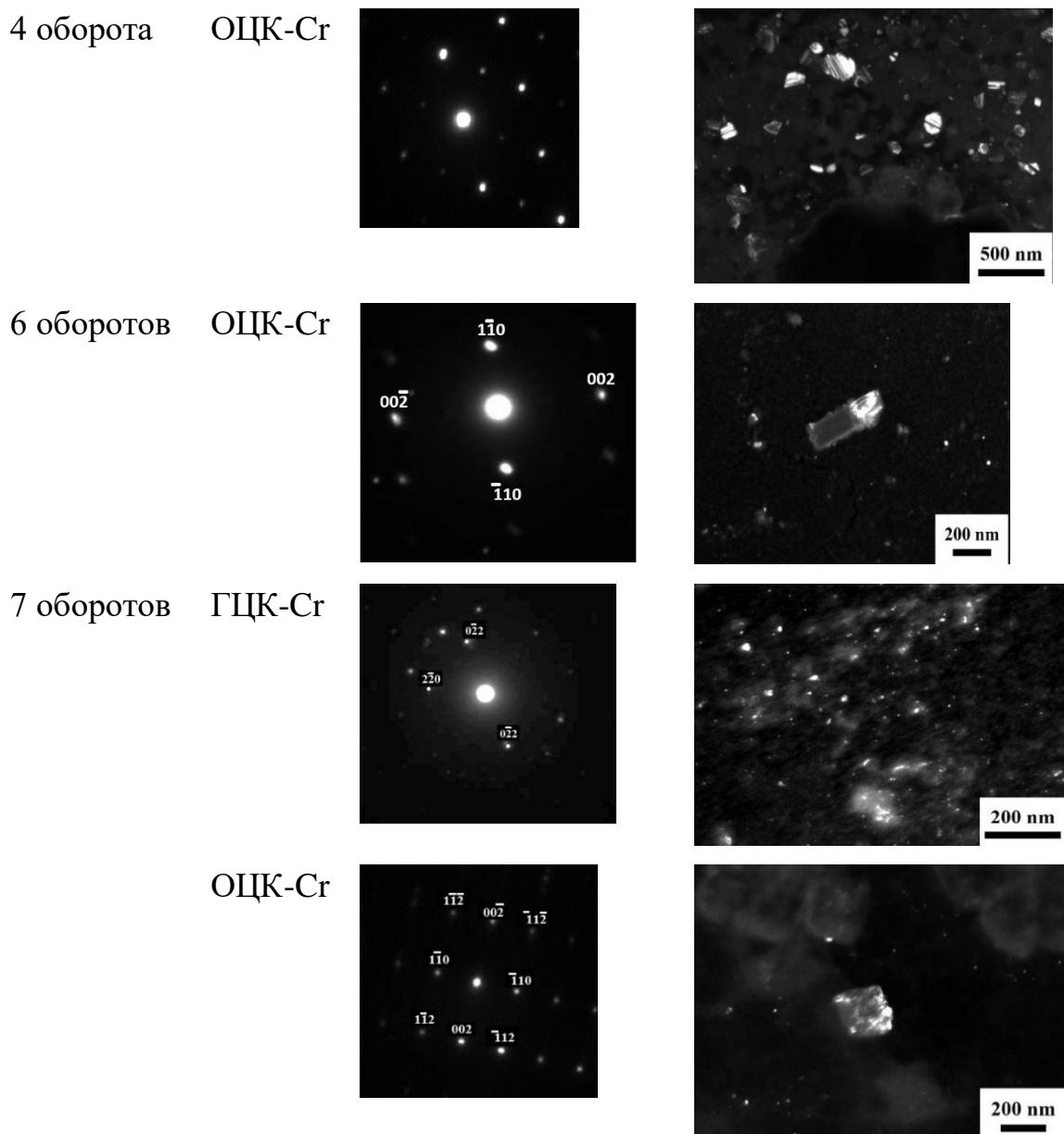


Рисунок 3.20 – Идентификация типа кристаллической решетки частиц на разных этапах КВД (угольные реплики, ПЭМ)

Таким образом установлено, что ИПД приводит к разлому и изменению форм частиц вторых фаз. Увеличение удельной поверхностной энергии новых фрагментов частиц, приводит к установлению неравновесного состояния частиц и изменению кинетики фазовых превращений в условиях ИПД.

3.4 Изменение механических характеристик сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД и при пост-деформационном старении

Физико-механические свойства металлов и сплавов определяются их структурным состоянием. Измерения микротвердости и предела прочности при КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr (рисунок 3.21) показали немонотонное поведение этих величин, коррелирующее с изменением его структурно-чувствительных характеристик.

Так как в исходном состоянии сплав характеризуется крупным зерном и низкой концентрацией легирующих элементов в ТР, то его микротвердость и прочность сравнительно невысоки. Наблюдаемое возрастание прочностных характеристик после первых оборотов кручения под высоким давлением (КВД) обусловлено, прежде всего, механизмами зернограничного и дислокационного упрочнения. При этом высокие значения микротвёрдости и прочности, фиксируемые после четвёртого оборота, напрямую связаны с увеличением количества дисперсных наноразмерных частиц размером порядка ~ 10 нм., т.е. увеличивается вклад дисперсионного упрочнения. В течении последующих 2 оборотов плотность частиц снижается за счет их растворения, что приводит к понижению микротвердости и прочности. При 6 оборотах наблюдается минимум, соответствующий максимумам значений параметра решетки и концентрации ТР. При этом вклад твердорастворного упрочнения при 6 оборотах не способен компенсировать величину разупрочнения. На 7 обороте наблюдается увеличение значений микротвердости и предела прочности, после чего вплоть до 10 оборотов значения стабилизируются. Данный характер изменения свойств связан с уменьшением концентрации твердого раствора и увеличением плотности частиц размером ~ 10 нм. В ходе КВД важную роль в немонотонном характере изменения прочностных характеристик играют фазовые превращения и вклад от дисперсионных частиц.

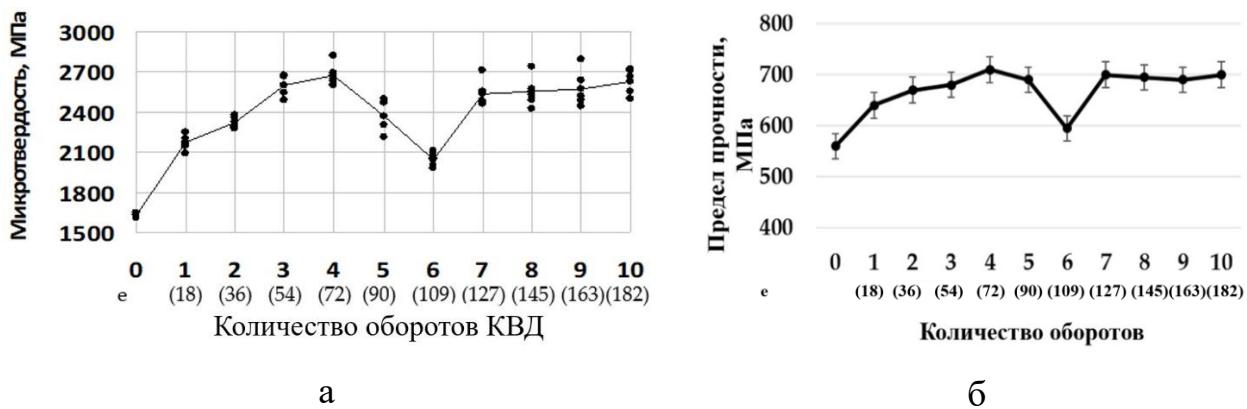
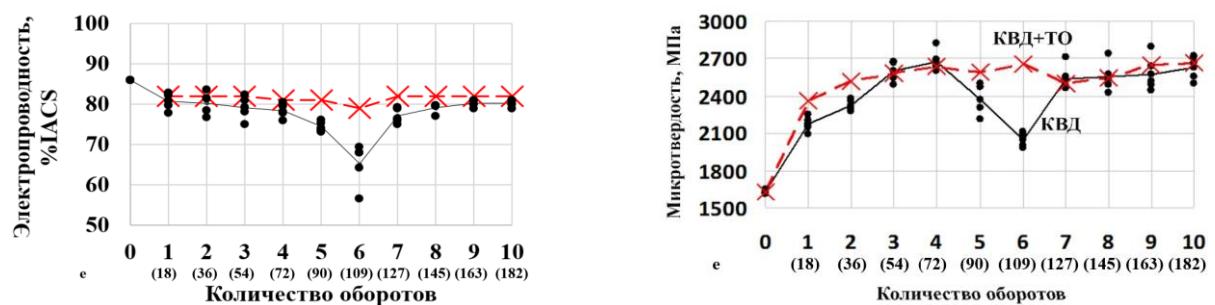


Рисунок 3.21 – Кривые микротвердости (а) и предела прочности (б) сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr после КВД [119, 128]

Другим подтверждением объяснения наблюдаемого явления является характер старения исследуемого сплава. Низколегированные медные сплавы системы Cu-Cr-Zr являются дисперсионно-упрочняемыми, поэтому постдеформационное старение является важным этапом обработки, в процессе которого при традиционной схеме обработки происходит дополнительное дисперсионное упрочнение материала за счет распада пересыщенного твердого раствора и выделения дисперсионно-упрочняющих частиц вторых фаз. Так как в процессе старения происходит распад пересыщенного твердого раствора, изменение физико-механических свойств образцов после данной термообработки также можно использовать для оценки состояния твердого раствора после деформационной обработки.

Согласно данным представленным в работах [142, 143], наиболее эффективным режимом старения для сплавов системы Cu-Cr-Zr, находящихся в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии, является термообработка при температуре 450 °C.



а

б

Рисунок 3.22 – Изменение электропроводности (а) и микротвердости (б) после КВД и старения (450°C 30 минут). Чёрным, отмечены значения, полученные после КВД, красным – после постдеформационного старения

Наибольший прирост электропроводности после старения наблюдается для 5 и 6 оборотов (рисунок 3.22). Это является дополнительным подтверждением образования ТР на этапе КВД. Для других состояний величина восстановления электропроводности не превышает значения погрешности измерения –2% IACS. При этом восстановление электропроводности вне зависимости от количества оборотов происходит до значений ~82% IACS.

Как следует из рисунка 3.21, в точках 3, 4, 7-10 оборотов, где концентрация ТР минимальна, упрочнение после старения не наблюдается, а после 5 и 6 оборотов прирост микротвердости после старения значителен. Максимальное упрочнение до 2670 ± 50 МПа наблюдается на 6 обороте.

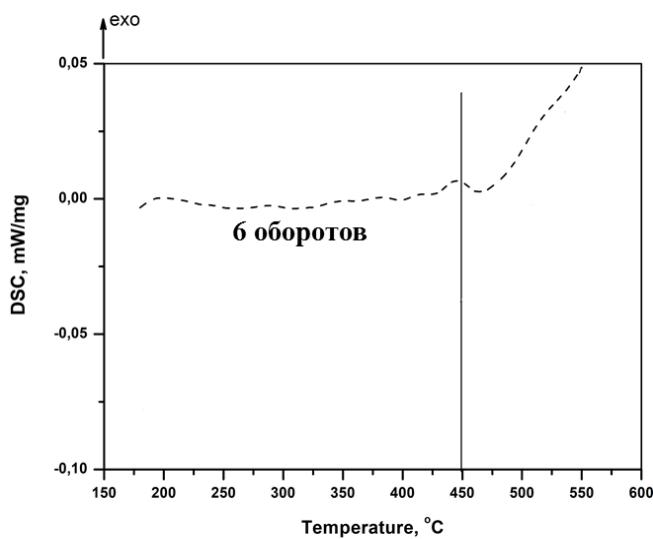


Рисунок 3.23 – Калориметрическая кривая для образца из сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr после 6 оборотов КВД

Калориметрические исследования состояний после 6 оборотов, т.е. состояний с более высокой концентрацией ТР показали, что при нагреве образца после 6 оборотов КВД на калориметрической кривой появляется экзотермический

пик в области температуры 450 °С (рисунок 3.23), которая является эффективной температурой старения для сплавов системы Cu-Cr-Zr.

3.5 Расчет и анализ вкладов механизмов упрочнения при немонотонном поведении физико-механических свойств при КВД

В работе проведены оценки вкладов и роли каждого из механизмов упрочнения материала на основе теоретических и экспериментальных данных.

В первом приближении согласно теории Орована предел текучести материала рассматривался в виде аддитивной функции [144]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{m.p.} + \Delta\sigma_{d.y.} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_3, \quad (3.12)$$

где σ_0 – напряжение трения решетки ГЦК (для меди $\sigma_0=6$ МПа), $\Delta\sigma_{m.p.}$ – вклад твердорастворного упрочнения, $\Delta\sigma_{d.y.}$ – вклад дисперсионного упрочнения, $\Delta\sigma_d$ – вклад дислокационного упрочнения, $\Delta\sigma_3$ – вклад зернограничного упрочнения.

Твердорастворное упрочнение рассчитывали по формуле [145]:

$$\Delta\sigma_{T.P.} = G \delta_L^2 C_L, \quad (3.13)$$

где G – модуль сдвига матрицы, δ_L -параметр размерного несоответствия: $\delta=(r_L-r_M)/r_M$, где r_L – атомный радиус растворенного элемента, r_M – атомный радиус матричного металла, C_L - атомная концентрация легирующего элемента.

Вклад дисперсионного упрочнения определяется с использованием классической формулы Орована [145-147]:

$$\Delta\sigma_{du} = m0,85 \frac{Gb}{2\pi(l-d)} \Phi \ln\left(\frac{l-d}{2b}\right), \quad (3.14)$$

где b –вектор Бюргерса, l – среднее расстояние между центрами частиц, d – средний размер частиц.

Величина дислокационного упрочнения зависит от плотности дислокаций и параметров междислокационного взаимодействия и вычисляется по формуле [147, 148]:

$$\Delta\sigma_d = \alpha m G b \sqrt{\rho_d}, \quad (3.15)$$

где α – параметр междислокационного взаимодействия, m – ориентационный коэффициент, ρ_d – плотность дислокаций.

Задача корректного разделения вклада границ зерен и субзерен в предел текучести наноструктурированных материалов представляет значительные методические затруднения. В связи с этим, учитывая, что в условиях интенсивной пластической деформации при степенях деформации $e \gg 1$ формируется высокая доля большеугловых границ зерен [150, 151], в настоящем анализе условно предполагается, что преобладающая часть фрагментов обладает большеугловыми границами. Следовательно, для количественного описания вклада зернограницочного упрочнения целесообразно использовать уравнение Холла–Петча, которое обеспечивает удовлетворительное приближение характеристик прочности наноструктурированного сплава системы Cu-Cr-Zr после обработки ИПД [152]:

$$\sigma_{GB} = kD^{-1/2}, \quad (3.16)$$

где D – размер зерна (фрагмента), k – коэффициент, характеризующий материал и состояние границ [153].

Таблица 3.2 – Параметры, для расчетов вкладов в упрочнение

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
σ_0	6 МПа	N	0,37	r_{Cu}	$128 \cdot 10^{-12}$ м
G	$42,1 \cdot 10^3$ МПа	A	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

Таблица 3.3 – Переменные параметры, полученные в ходе эксперимента

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

Оценка, проведенная с использованием параметров, представленных в таблицах 3.2 и 3.3 и ее результаты, представленные в таблице 3.4 показывают, что в случае 4 оборотов КВД доминирует распад пересыщенного ТР, соответственно, вклад дисперсионного упрочнения является основным и составляет 44%. При этом вклад от твердорастворного упрочнения будет минимальным - менее 1%.

После 6 оборота кручения возрастает роль деформационно-индукционного растворения частиц, что приводит к уменьшению вклада дисперсионного упрочнения вдвое. При этом полного растворения частиц не происходит - в матрице материала остаются частицы нанометрического размера ($\sim 20 \text{ нм}$).

Таблица 3.4 – Вклады механизмов упрочнения

Вид обработки	Вклад механизмов упрочнения МПа / %					Условный предел текучести, МПа / %
	Трение решетки	Дислокационное упрочнение	Зерно-границочное упрочнение	Твердо-растворное 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

Согласно рисунку 3.24 а при увеличении количества оборотов КВД с 4 до 7 вклад механизмов зернограничного, дислокационного упрочнения, а также напряжения трения решётки остаётся практически неизменным. Ключевую роль в изменении прочностных характеристик сплава играют процессы дисперсионного и твердорастворного упрочнения, что обусловлено как изменением морфологии и распределения наноразмерных частиц вторичных фаз, так и перераспределением легирующих элементов в матрице. На рисунке 3.24б представлены экспериментальные данные предела текучести для сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr после КВД. Наблюдается промежуток упрочнения – разупрочнения – упрочнения на 4, 6 и 7 оборотах. Полученные расчетные и экспериментальные данные имеют хорошее согласование.

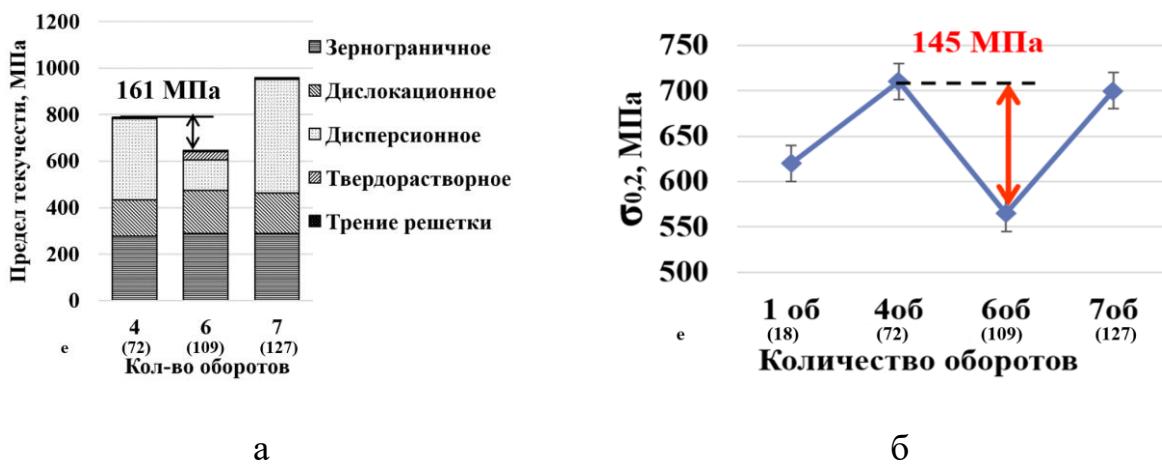


Рисунок 3.24 – Гистограмма (а) вкладов механизмов упрочнения и график изменения предела текучести сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr при КВД [127]

3.6 Выводы по главе 3

- При КВД образцов сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, предварительно подвергнутых продолжительному старению при температуре 450 °C, наблюдается немонотонное поведение структурно чувствительных к фазовым превращениям параметров: электропроводности и параметра решетки медной матрицы. Основной вклад в изменение этих величин связан с изменением концентрации растворенных легирующих элементов. Максимальная концентрация ТР легирующих элементов в

медной матрице сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr достигается в диапазоне 5-6 оборотов КВД, а не при максимальных значениях деформации (10 оборотов), после чего наблюдаются их снижение и стабилизация при более низком значении.

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 преимущественно наноразмерных частиц (~ 10 нм) возрастает, увеличиваясь почти на порядок величины к четвертому обороту с 10 до 90 мкм^{-2} ; при 6 оборотах резко снижается до 10 мкм^{-2} , а наноразмерные частицы практически исчезают, при 7 оборотах становится близка к 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 (микронного размера). Минимум плотности наноразмерных частиц при 6 оборотах совпадает с максимумом концентрации твердого раствора, а последующее возрастание их количества – с уменьшением концентрации.

3. Микротвердость образцов в исходном состоянии составляет 1660 МПа, но быстро возрастает с накопленной деформацией, достигая максимума 2650 МПа при 4 оборотах, после чего проходит через локальный минимум 2000 МПа при 6 оборотах. Расчеты прочности, основанные на измеренных значениях размеров зерен, плотности частиц и дислокаций, а также рассчитанных данных концентрации твердого раствора, показывают удовлетворительное согласие с наблюданной немонотонностью изменения механических характеристик сплава, определяемыми характеристиками концентрации твердого раствора и плотности наноразмерных частиц, обеспечивающих основное упрочнение.

4. Установленное немонотонное изменение концентрации твердого раствора невозможно объяснить только с позиции диффузионной теории, которой подчиняются процессы растворения-выделения частиц вторых фаз. Из общих свойств уравнения диффузии следует, что в стационарных условиях максимальное и минимальное значения концентрации будут иметь место в начальный и конечный

моменты времени. Однако в данном случае фазовые превращения происходят не в стационарных условиях. Происходящее на начальной стадии деформирования измельчение частиц вторых фаз вызывается, вероятно, квазихрупким разломом в полях напряжений дислокационных скоплений. Таким образом, состояние одной из фаз – частиц – контролируется не только диффузией, но и непосредственно интенсивной пластической деформацией (ИПД).

ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ НАНОСТРУКТУРОВАНИИ СПЛАВА Cu-0,6Cr-0,1Zr В СОСТОЯНИИ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

В настоящей главе выполнена всесторонняя интерпретация полученных экспериментальных данных, позволяющая проанализировать влияние интенсивной пластической деформации на эволюцию структуры и фазового состава низколегированного сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr. с низкой концентрацией ТР и ансамблем крупных частиц. В главе приводится объяснение структурно-фазовых изменений в процессе КВД на основе концентрационного соотношения Гиббса-Томпсона. Проведена количественная оценка коэффициента диффузии хрома в меди в условиях КВД, свидетельствующая о повышении коэффициента диффузии до значения эквивалентного температурам 540-550 °C.

4.1 Интерпретация модели немонотонного изменения концентрации твердого раствора при интенсивной пластической деформации

Фазовые превращения в дисперсионно-упрочняемом сплаве системы Cu-Cr-Zr относятся к диффузионному виду, поэтому для описания фазовых превращений, происходящих в условиях ИПД, будут использованы основные теоретические модели данного типа процессов. Согласно простейшей модели фазовых превращений, контролируемых диффузией [154], поле концентрации растворенного элемента подчиняется уравнению:

$$D\Delta C = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (4.1)$$

где $C = C(r, t)$ – концентрация растворенного элемента, D – коэффициент диффузии, а Δ - оператор Лапласа. При рассмотрении сферически симметричного случая, например, сферическая частица второй фазы, которая изолирована от других

подобных частиц, уравнение (4.1) можно записать в сферических координатах следующим образом:

$$D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \right)^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (4.2)$$

краевые и начальные условия примут вид:

$$C(r=R, t) = C_I, \quad 0 < t < \infty, \quad (4.3)$$

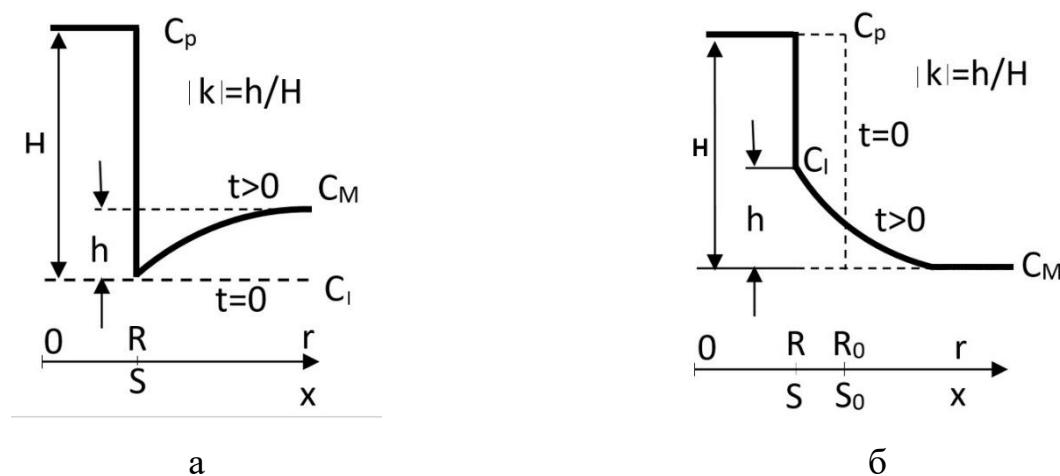
$$C(r, t=0) = C_M, \quad r \geq R, \quad (4.4)$$

$$C(r=\infty, t) = C_M, \quad 0 \leq t \leq \infty, \quad (4.5)$$

где R - радиус частицы второй фазы, а константы C_I и C_M – концентрация на интерфейсе частица-матрица и концентрация вдали от частицы – матричная, соответственно.

При охлаждении из однофазной области α в двухфазную область $\alpha+P$ (P – частицы) частицы второй фазы будут расти, и решение уравнения (4.2) схематически будет выглядеть как на рисунке 4.1а. Здесь C_M – исходная концентрация ТР, а C_I определяется по линии сосуществования фаз при конечной температуре.

В случае растворения частицы при быстром нагреве происходит переход из двухфазной области в однофазную. В этом случае C_M опять равна исходной концентрации ТР и соответствует равновесию фаз при начальной температуре. C_I находится по линии равновесия фаз при конечной температуре.



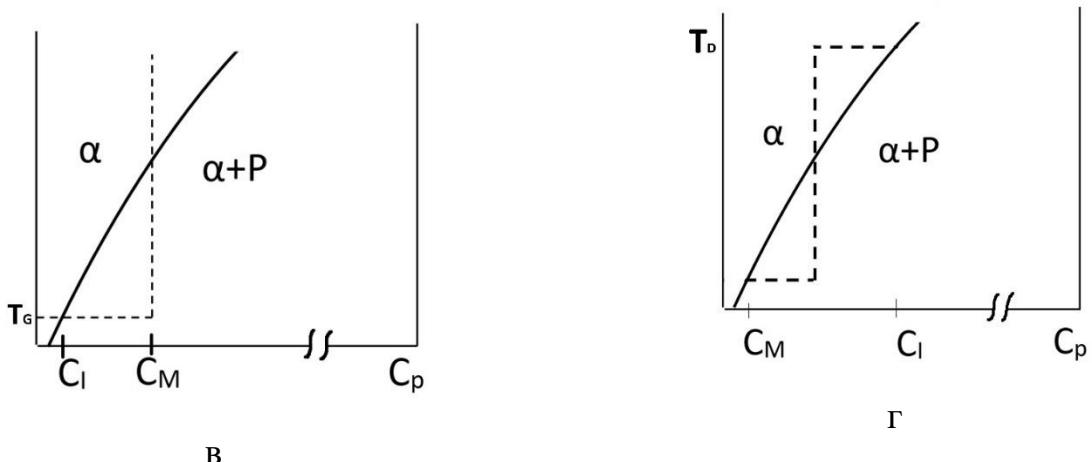


Рисунок 4.1 – Схематическое представление зависимости концентрации от радиус-вектора для случая роста частицы (а) и растворения (б). Внизу показано определение констант C_I и C_M по фазовой диаграмме [155]. C_P – концентрация в частице

Рассмотренный выше случай является упрощенным, так как в нем не учитываются такие важные условия, как радиус кривизны поверхности границы раздела частица - матрица, расположение частицы в скоплении подобных частиц, критический размер зародыша. При этом сегрегацию атомов нельзя считать термодинамически устойчивой частицей, если она не достигнет критической величины, определяемой формулой:

$$r_{\text{кр}} \sim \ln \frac{C_r}{C_{\text{равн}}}, \quad (4.6)$$

где, в этом случае, C_r – текущая концентрация пересыщенного ТР, а $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ТР для данной температуры.

В дальнейшем развитии теории диффузионных фазовых превращений, например, в теории Лифшица-Слезова учитывается эффект Гиббса-Томпсона. В соответствии с теорией Гиббса-Томпсона положение линии равновесия фаз зависит от радиуса кривизны границы раздела, поэтому в каждый данный момент одни частицы находятся в однофазной области и растворяются, а другие – в двухфазной и растут.

Общей чертой теорий, где фазовые превращения контролируются только диффузией, является монотонное приближение концентрации к конечному состоянию в стационарных условиях. Это весьма общее свойство является

следствием теоремы минимакса для параболических уравнений, к которым относится уравнение диффузии.

ИПД влияет на величину коэффициента диффузии D , а через нее на скорость процессов фазовых превращений, поскольку масштаб времени при диффузии определяется выражением вида L^2/D , где L – характерная длина, например, расстояние между частицами. Качественно картина при этом не меняется, вся разница выражается только в скорости протекания процесса. Пример – динамическое старение, т.е. деформационно-стимулированный распад ТР. При наличии пересыщенного твердого раствора, даже при низких температурах происходит более быстрый рост частиц, чем при естественном старении. В ходе ИПД активизируются такие процессы, как диффузия по ядрам дислокаций, зернограничная диффузия, кроме того, концентрация вакансий оказывается существенно выше равновесной. В результате скорость диффузионных превращений значительно увеличивается.

Резюмируя сказанное, следует отметить, что наблюдаемую немонотонность изменения концентрации твердого раствора Cr и Zr невозможно объяснить только с учетом диффузионных фазовых превращений, как невозможно объяснить и деформационно-индукционное растворение с образованием пересыщенного ТР.

Экспериментально установлено, что в условиях ИПД в различных сплавах происходит измельчение частиц [90-94]. Это может быть и пластическое вытягивание, и хрупкий разлом, и другие механизмы. В результате уменьшается средний размер частиц и возрастает локальная кривизна их отдельных участков поверхности. Кроме того, граница частицы с матрицей, как и большинство границ, образовавшихся в процессе ИПД, находится в неравновесном состоянии, т.е. имеет повышенную поверхностную энергию. Другими словами, ИПД обеспечивает дополнительный механизм влияния на состояние одной из фаз, в результате чего даже на установившейся стадии деформирования условия протекания диффузии перестают быть стационарными.

Равновесная концентрация раствора C_R у поверхности раздела описывается соотношением Гиббса-Томсона [141-144]:

$$C_R = C_\infty \exp(\alpha y / TR), \quad (4.7)$$

$$\alpha = 2v/k, \quad (4.8)$$

где C_∞ – равновесная концентрация для плоской границы, γ – поверхностная энергия интерфейса, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, v – объем атома растворенного элемента.

При температуре, не слишком близкой к температуре плавления, теоретическая зависимость насыщающей концентрации ТР имеет аррениусовский вид:

$$C_\infty = A \exp(-B/T), \quad (4.9)$$

где А и В – константы.

С другой стороны, уравнение (4.9) устанавливает зависимость температуры растворения изолированной частицы в зависимости от ее радиуса кривизны и поверхностной энергии границы раздела фаз [156, 157].

$$\Delta T_m(x) = T_m^\infty - T_m(x) = T_{mB} \frac{2\sigma_{sl}}{H_f \rho_s R}, \quad (4.10)$$

где σ_{sl} – поверхностная энергия границы раздела фаз, T_{mB} – объемная температура плавления, H_f – объемная энталпия плавления, ρ_s – плотность твердого вещества, R – радиус кривизны частицы.

Таким образом, линия равновесия фаз трансформируется, как показано на рисунке 4.2а.

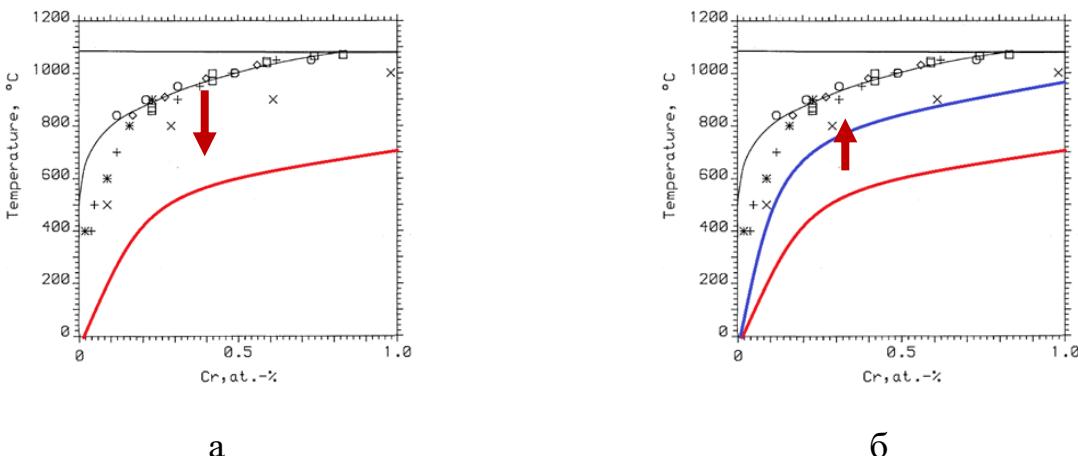


Рисунок 4.2 – Изменение линии равновесия фаз в случае: а) уменьшения радиуса кривизны до R_1 ; б) увеличения радиуса кривизны с R_1 до R_2 [155], описывается

соотношением Гиббса-Томсона. Черным цветом обозначено исходное положение линии равновесия, красным цветом обозначена линия при условии уменьшения радиуса частицы, синим цветом показана линия при условии увеличения радиуса кривизны

В случае, когда размер частицы второй фазы близок к критическому размеру зародыша, поверхностная энергия поверхности раздела частица-матрица будет расти, что приведет к большему смещению линии равновесия фаз. Если частица второй фазы имеет большой радиус, то присоединение к ней растворенных атомов будет приводить к понижению свободной энергии системы, несмотря на увеличение площади поверхности раздела частица-матрица.

Возникновение зародыша критического размера происходит флюктуационно, среднее время зарождения экспоненциально растет с его избыточной свободной энергией, зависящей, в основном, от энергии границы с матрицей. Наименьший критический размер и, следовательно, время зарождения будут иметь частицы тех составов, для которых эта энергия ниже [158]. При ИПД плотность преимущественных мест зарождения в виде неравновесных границ фрагментов и плотных скоплений дислокаций довольно велика, в качестве среднего расстояния можно принять экспериментальную величину, полученную в данной работе ~ 100 нм.

В итоге для полного описания немонотонного изменения концентрации твердого раствора Cr и Zr в процессе КВД сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr помимо диффузионного характера фазовых превращений необходимо рассмотреть два дополнительных физических аспекта, реализующихся в условиях ИПД, а именно, механическое измельчение частиц, приводящее к необходимости учета зависимости граничной концентрации от кривизны поверхности (r), и зарождение новых частиц вторых фаз.

Процесс фазовых превращений в условиях КВД начинается с измельчения частиц, которое ведет к изменению положения линии равновесия фаз на диаграмме состояния (рисунок 4.2а). В обозначениях на рисунке 4.1а для частиц с радиусом кривизны r $C_I=C_r$ и $C_M=C_\infty$, т.е. ребра частиц, получившиеся в результате разлома,

будут растворяться, с той существенной разницей, в сравнении с работой [154], что сферическая симметрия при этом отсутствует, и растворение, за исключением случая очень наноразмерных частиц, будет приводить к увеличению локального радиуса кривизны (путем устранения острых ребер и ступенек). Процесс растворения будет происходить до тех пор, пока при некотором значении r (больше начального) значения C_r и C_M не сравняются (рисунок 4.2б). При этом ресурс растворения частиц ограничен долей объема частиц с высокой кривизной областей поверхности, которая, таким образом, является контролирующим фактором. Следовательно, ее реальная форма зависит от начального объема частиц и эффективности их измельчения при ИПД. Однако в случае наноразмерных частиц, которые растворяются полностью, концентрация ТР определится содержанием легирующего элемента, а не достижением состояния равновесия.

В момент завершения стадии растворения в образце будет повышенная концентрация ТР, которая находится в локальном равновесии с округлившимися частицами. На следующем этапе (при дальнейшей деформации) крупные частицы немногочисленны и находятся на больших расстояниях, а для зарождения новых, с низкой поверхностной энергией и малым критическим радиусом, требуется время. Характерное время, необходимое для повышения концентрации легирующих элементов в твёрдом растворе в области зарождения новых частиц, определяется соотношением L^2/D , где L – расстояние между существующей частицей и зародышем, а D – коэффициент диффузии. Поэтому возможно зарождение частиц в виде метастабильной хромовой ГЦК фазы на основе медной кристаллической решетки. Скорость растворения частиц, то есть повышение концентрации твердого раствора, в этом случае существенно замедляется в силу двух факторов: уменьшения общего объема частиц и того, что частицы (вновь образовавшиеся и округлые частично растворившиеся) менее подвержены хрупкому разрушению с образованием острых ребер. В то же время скорость распада ТР увеличивается за счет образования новых зародышей и повышения концентрации атомов растворенных элементов в их окрестности. В результате в какой-то момент между процессами распада ТР и растворения частиц устанавливается динамическое

равновесие, которое тут же нарушается, так как скорость распада ТР остается высокой, а скорость растворения продолжает снижаться. Таким образом, после прохождения локального максимума концентрация ТР будет снижаться, что в итоге приведет к замедлению его распада. Поскольку растворение частиц остается высоковероятным процессом, хотя и с меньшей скоростью, следует ожидать установления нового динамического равновесия при более низкой концентрации ТР.

С учетом вышеизложенного, возможно представить модель фазовых превращений в образцах сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, подвергнутых КВД, в состоянии с низкой концентрацией ТР (рисунок 4.3). На первом этапе происходит разрушение исходных частиц вторых фаз с образованием острых ребер и, соответственно, повышением поверхностной энергии этих частиц. При последующей деформации при исчерпании ресурса частиц, подверженных разлому, происходит процесс деформационно-индукционного растворения частиц с повышенной поверхностной энергией. На следующем этапе после достижения насыщения ТР начинает происходить термодинамически обратный процесс деформационно-стимулированного распада ТР, направленный на понижение энергии в целом, за счет образования частиц равновесной формы.

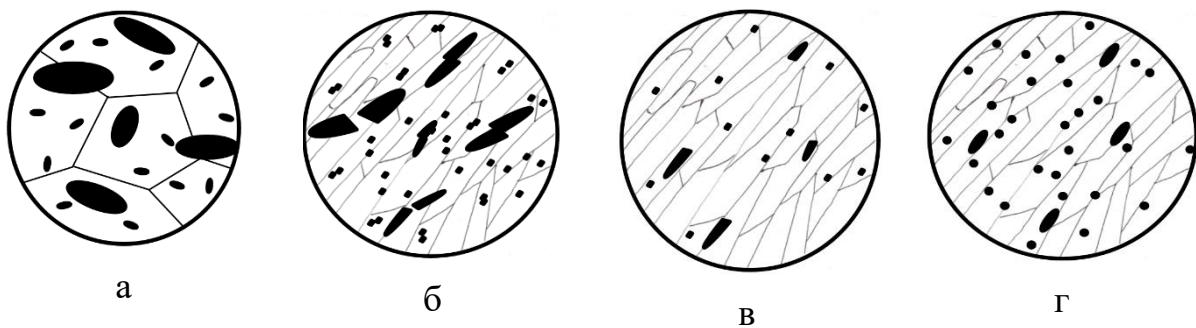


Рисунок 4.3 – Схематичное представление модели структурно-фазовых превращений в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД. а – состаренное состояние, б – 1-4 оборота КВД, в – 5-6 оборотов КВД, г – 7 оборотов КВД

Стоит отметить, что максимуму концентрации ТР будет соответствовать минимальный суммарный объем частиц, которому, в свою очередь, будет соответствовать минимум дисперсионного упрочнения. Поскольку дисперсионное

упрочнение является основным механизмом упрочнения для сплавов данной системы, а твердорастворное упрочнение вносит сравнительно малый вклад, то максимуму концентрации ТР будет соответствовать локальный минимум прочности материала. Соответственно, и электропроводность будет минимальной, поскольку вклад ТР в электросопротивление при комнатной температуре является определяющим.

Таким образом, предложенная модель (рисунок 4.4) качественно объясняет характерные особенности изменения физико-механических свойств материала по мере накопления деформации в ходе КВД.

4.2 Оценка коэффициента диффузии хрома в медной матрице в процессе деформационной обработки методом КВД с помощью метода экстракционных угольных реплик

Все фазовые превращения в медных низколегированных сплавах определяются параметрами диффузии легирующих элементов в медной матрице. Известно, что в процессе деформации диффузационная активность возрастает в связи с увеличением плотности и подвижности дефектов и их скоплений [96]. В связи с этим задача по анализу коэффициента диффузии в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr в процессе КВД является актуальной. Используя количественные данные, полученные при помощи ПЭМ и формулы по определению коэффициента диффузии, можно провести оценку коэффициента диффузии атомов хрома в меди в условиях протекания деформационно-стимулированного распада ТР [159, 160]:

$$L = \sqrt{Dt}, \quad (4.11)$$

где L –диффузионный путь (расстояние между частицами), D –коэффициент диффузии, t – время диффузии.

Для оценки коэффициента диффузии хрома в медной матрице при помощи экспериментального метода угольных экстракционных реплик будут проанализированы количественные данные по размеру и расположению частиц, полученные после 4, 6 и 7 оборотов КВД.

В случае 4 оборотов КВД, в условиях состояния с низкой концентрацией ТР, можно выделить частицы 2-х типов: со средним размером до 10 нм и, соответственно, более 10 нм. Микроструктурный анализ показал, что основная доля частиц приходится на диапазон менее 10 нм. Зная количество частиц с распределением по размерам, можно представить их схематическое распределение в матрице, в которой между крупными частицами, находящимися на расстоянии 288 ± 15 нм, находятся более мелкие частицы (<10 нм) на расстоянии 95 ± 7 нм (рисунок 4.4 а).

После шести оборотов КВД наблюдается уменьшение количества наноразмерных частиц вследствие деформационно-индуцированного растворения. Следует отметить, что в соответствии с положениями теории Гиббса–Томпсона в первую очередь растворению подвергаются частицы, обладающие минимальным радиусом кривизны поверхности, что объясняется их большей термодинамической неустойчивостью. В связи с этим сохранение расстояния между более крупными частицами (с размером более 10 нм), зафиксированное в работе и показанное на рисунке 4.4 б, служит дополнительным подтверждением преимущественного растворения частиц размером менее 10 нм. При этом диффузия хрома происходит равновероятно во всех направлениях объема материала.

С повышением накопленной степени деформации (7 оборотов КВД, $\epsilon=127$) в материале возрастает доля наноразмерных частиц. Описанный процесс связан с повторным распадом пересыщенного твёрдого раствора, в результате которого формируются новые частицы размером менее 10 нм, располагающиеся друг от друга на среднем расстоянии 66 ± 7 нм (рисунок 4.4 в). Следует отметить, что расстояние между более крупными частицами остаётся в пределах погрешности неизменным, что свидетельствует о локальном характере процессов перераспределения легирующих элементов. Можно заключить, что максимальная длина диффузионного пути атомов хрома в интервале между шестым и седьмым оборотами КВД при времени деформирования 60 секунд соответствует примерно половине среднего расстояния между частицами., т.е. ≈ 33 нм.

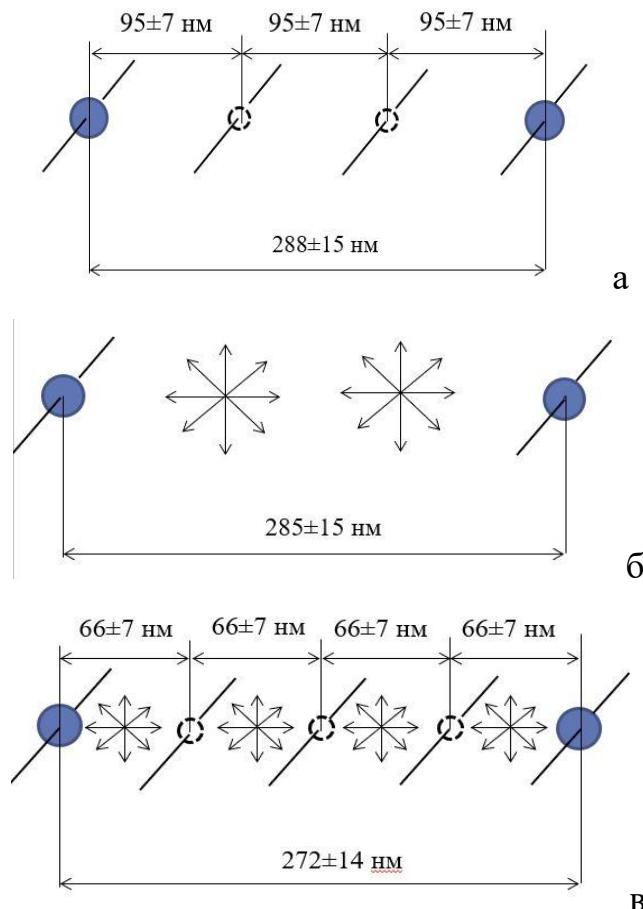


Рисунок 4.4 – Схематическое представления процесса растворения и выделения частиц. а – состояние с высокой плотностью частиц после 4 оборотов КВД, б – растворение наноразмерных частиц после 6 оборота КВД, в – образование наноразмерных равновесных частиц после 7 оборотов КВД

Таким образом, используя формулу (4.11), находим коэффициент диффузии хрома в медной матрице при 7 оборотах КВД, который составляет $2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$.

Приводя данные коэффициента диффузии, полученного в работе [160], к графическому виду, определяется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры (рисунок 4.5). Таким образом, показано, что при 7 оборотах КВД ($e=127$) коэффициент диффузии составляет $18,15 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, и данное значение эквивалентно коэффициенту диффузии хрома в медной матрице при температуре $\sim 540\text{--}550^\circ\text{C}$.

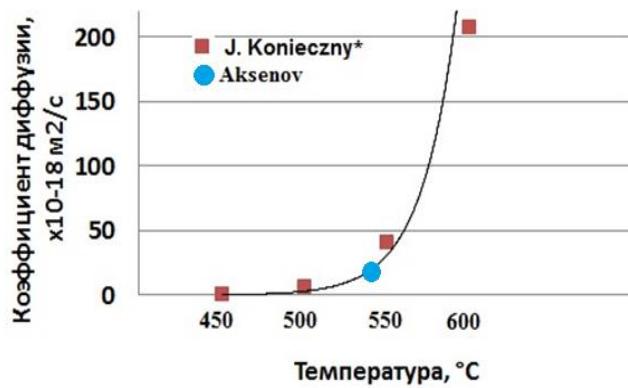


Рисунок 4.5 – График зависимости коэффициента диффузии хрома в меди от температуры

4.3 Выводы по главе 4

- Предложена феноменологическая модель фазовых превращений, которая объясняет немонотонный процесс растворения-выделения частиц вторых фаз сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в условиях кручения под высоким давлением. Критическая роль интенсивной пластической деформации заключается в действии сдвиговых напряжений приводящих к разлому частиц вторых фаз на первых оборотах КВД. В результате чего формируются фрагменты с острыми гранями, которые начинают активно растворяться вследствие эффекта Гиббса-Томсона. Поскольку набор фрагментированных частиц нестационарен, но пополняется за счет разрушения, скорость процессов растворения и выделения выравнивается при значении концентрации, которое не является равновесным, вследствие чего появляется локальный максимум. С увеличением деформации процесс фрагментации частиц становится менее интенсивным, концентрация твердого раствора снижается и стабилизируется при более низком значении.
- Результаты данной работы на примере сплава системы Cu-Cr-Zr демонстрирует активную роль, которую играет ИПД в процессе деформационно-индуцированного растворения вторых фаз. Появление эффекта немонотонности фазовых превращений также связано со

специфическими характеристиками исходного ансамбля частиц, что объясняет, вероятно, отсутствие наблюдения подобного поведения в экспериментах, выполненных на сплавах сходного состава, но имевшими иное исходное состояние.

3. На основании экспериментальных данных о выделении-растворении частиц вторых фаз сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в условиях кручения под высоким давлением на этапе 7 оборотов оценка коэффициента диффузии хрома в медной матрице составила $2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. Установленное значение эквивалентно коэффициенту диффузии при температуре 540-550 °С, что свидетельствует о значительной активизации диффузионных процессов при КВД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в 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 °C, 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.

Наблюданное 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

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 $\sim 160 \text{ мкм}^{-2}$.

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 °C, что свидетельствует о значительной активизации диффузионных процессов при КВД.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИПД: Интенсивная пластическая деформация

КВД: Кручение под высоким давлением

ТР: Твердый раствор

ГЦК: Гранецентрированная кристаллическая решетка

ОЦК: Объемно-центрированная кристаллическая решетка

C_X : Атомная концентрация растворенного элемента

СМ: Световой микроскоп

РЭМ: Растровый электронный микроскоп

ПЭМ: Просвечивающий электронный микроскоп

УМЗ: Ультрамелкозернистый

P : Приложенное внешнее давление

$\sigma_{0,2}$: Условный предел текучести

e : Истинная деформация

ВТП: Вихревоковый преобразователь

ТО: Термообработка

ПО: Промышленная обработка

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev, R. Z. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov // Progress in Materials Science. – 2000. –Vol. 45, № 2. – P. 103-189.
2. Осинцев, О. Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
3. Purcek, G. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging / G. Purcek, H. Yanar, M. Demirtas, Y. Alemdag, D. V. Shangina, S. V. Dobatkin // Materials Science and Engineering: A. –2016. –Vol. 649. – P. 114-122.
4. Bodyakova, A. Microstructure and Properties of Fine Grained Cu-Cr-Zr Alloys after Termo-Mechanical Treatments / A. Bodyakova, R. Mishnev, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Reviews on Advanced Materials Science. –2019. –Vol. 54, № 1. –P. 56-92.
5. 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. Zięba // Materials Characterization. –2016. –Vol. 114. – P. 151–156.
6. Lai, Zh. Achieving high strength and high electrical conductivity in Cu-Cr-Zr alloy by modifying shear banding during rolling / Zh. Lai, K. Peng, B. Gao, Y. Mai, X. Jie // Journal of Alloys and Compounds. –2023. –Vol. 958. –170402.
7. Li, J. Microstructure evolution and properties of a Cu–Cr–Zr alloy with high strength and high conductivity / J. Li, H. Ding, B. Li, L. Wang // Materials Science and Engineering: A. –2021. –Vol. 819. –141464.
8. Medvedev, A.E. Optimization of Strength-Electrical Conductivity Properties in Al-2Fe Alloy by Severe Plastic Deformation and Heat Treatment / A. E. Medvedev, M. Y. Murashkin, N. A. Enikeev, R. Z. Valiev, P. D. Hodgson, R. Lapovok // Advanced Engineering Materials. –2017. –Vol. 20, № 3. –1700867.

9. Korneva, A. Dissolution of Ag Precipitates in the Cu–8wt.%Ag Alloy Deformed by High Pressure Torsion / A. Korneva, B. Straumal, A. Kilmametov, R. Chulist, G. Cios, B. Baretzky, P. Zięba // Materials. –2019. –Vol. 12. –447.
10. Edalati, K. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation: Review of Historical Developments and Recent Advances / K. Edalati, A. Bachmaier, V. A. Beloshenko, Y. Beygelzimer, etc. // Materials Research Letters. –2022. –Vol. 10, № 4. –P. 163–256.
11. Aksenov, D. A. Effect of Asymmetric Rolling on the Structure and Properties of Cu-Cr-Zr Alloys / D. A. Aksenov, G. I. Raab, A. G. Raab, A. M. Pesin, H. Yu // Physical Mesomechanics. –2024. –Vol. 27, No. 6. –P. 687–697.
12. Sakai, T. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions / T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. J. Jonas // Progress in Materials Science. –2014. –Vol. 60. –P. 130–207.
13. Николаев, А. К. Низколегированные медные сплавы. Особенности составов и технологии производства / А. К. Николаев // Цветные металлы. –2001. –№ 5. –С. 84-88.
14. Николаев, А. К. Сплавы для электродов контактной сварки / А. К. Николаев, В. М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1978. – 96 с.
15. Николаев, А. К. Хромовые бронзы / А. К. Николаев, А. И. Новиков, В. М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
16. Massalski, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams: V. 1-2. / T. B. Massalski. – American Society for Metals. Ohio: Metals Park, 1986, 1987. –2224 p.
17. Мысик Р. К. Проблемы литья и обработки кадмивой бронзы / Р. К. Мысик, Ю. Н. Логинов. – Екатеринбург: УГТУ, 2006. – 178 с.
18. Захаров М. В. Жаропрочные сплавы / М. В. Захаров, А. М. Захаров. – М.: Металлургия, 1972. – 384 с.
19. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина. – М.: МИСИС, 2005. – 432с.
20. Khomskaya, I.V. Investigation of Cu5Zr particles precipitation in Cu-Zr and Cu-Cr-Zr alloys subjected to quenching and high strain rate deformation / I. V.

Khomskaya, V. I. Zel'dovich, N. Y. Frolova, D. N. Abdullina, A. E. Kheifets // Letters Materials. – 2019. – Vol. 9, № 4. – P. 400–404.

21. Pan, Zh. Microstructure and Properties of Rapidly Solidified Cu-0.81Cr-0.12Zr Alloy / Zh. Pan, J. Chen, W. Zhou, J. Li // Materials Transactions. – 2013. – Vol. 54, № 8. – P. 1403–1407.
22. Kawakatsu, J. Properties of High Zirconium Cu-Zr-Cr Alloys and Their Isothermal Diagram of the Copper Corner / J. Kawakatsu, H. Suzuki, H. Kitano // J. Jap. Inst. Metals. – 1967. – Vol. 31, № 11. – P. 1253–1257.
23. Peng, L. The phase transformation and strengthening of a Cu-0.71 wt% Cr alloy / L. Peng, H. Xie, G. Huang, G. Xu, Y. Xiangqian, X. Feng, X. Mi, Zh. Yang // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 708. – P. 1096–1102.
24. Cheng, J.Y. Precipitation in a CuCrZrMg alloy during aging / J. Y. Cheng, B. Shen, F. X. Yu // Mater. Charact. – 2013. – Vol. 81. – P. 68–75.
25. Chbihi, A. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper / A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette // Acta Mater. – 2012. – Vol. 60, № 11. – P. 4575–4585.
26. Morozova, A. Microstructure and properties of fine-grained Cu-Cr-Zr alloys after thermo-mechanical treatments / A. Morozova, R. Mishnev, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2018. – Vol. 54. – P. 56-92.
27. Розенберг, В.М. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди: Справочник // В. М. Розенберг, В. Т. Дзутцев. – М.: Металлургия, 1989. – 326 с
28. 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. – Vol. 43(3). – P. 813–819.
29. Wang, Z. Electrical and mechanical properties of Cu–Cr–Zr alloy aged under imposed direct continuous current / Z. Wang, Y. Zhong, X. Rao, C. Wang, J. Wang, Z. Zhang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, – 2012. – Vol. 22(5). – P. 1106–1111.

30. Li, J. Study on the variation of properties of Cu-Cr-Zr alloy by different rolling and aging sequence / J. Li., H. Ding, B. Li // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – 140413.
31. Yongxing, W. Investigation on the Properties of CuCr Contact Material after Cryogenic Treatment. Electrical Contacts / W. Yongxing, Z. Jiyan, C. Jiyuan, W. Yi, W. Xumin // Proceedings of the 52nd IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. – 2006. doi:10.1109/holm.2006.284062.
32. Sun, F. Mechanical Properties of High-Strength Cu–Cr–Zr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting / F. Sun, P. Liu, X. Chen, H. Zhou, P. Guan, B. Zhu // Materials. – 2020. –Vol. 13(21). – P. 5028. doi:10.3390/ma13215028.
33. Imai, H. Effect of Chromium Behavior on Mechanical and Electrical Properties of P/M Copper-Chromium Alloy Dispersed with VGCF / H. Imai, K.-Y. Chen, K. Kondoh, H.-Y. Tsai, J. Umeda // International Journal of Materials and Metallurgical Engineering. – 2015. – Vol. 9, №. 7.
34. Shangina, D. V., Terent'ev V. F., Prosvirnin D. V., Antonova O. V., Bochvar N. R., Gorshenkov M. V., Dobatkin S. 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, S. V. Dobatkin // Advanced Engineering Materials. – 2017. – Vol. 20, № 1. – 1700536.
35. Shangina, D. V., Terent'ev V. F., Prosvirnin D. V., Antonova O. V., Bochvar N. R., Gorshenkov M. V., Dobatkin, S. 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, S. V. Dobatkin // Advanced Engineering Materials. – 2017. – Vol. 20(1). – 1700536.
36. Fabritsiev, S.A. et al. Evaluation of copper alloys for fusion reactor divertor and first wall components / S. A. Fabritsiev, S. J. Zinkle, B. N. Singh // J. Nucl. Mater. – 1996. –V. 233 – 237, №1. – P. 127–137.

37. Ishino, S. Radiation effect in copper alloys for heat sink of high heat flux components of a fusion reactor / S. Ishino // Journal of Advanced Science. – 1999. –V. 11, № 4. – P. 219–227.
38. Новиков, И. И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.
39. Chen, X. Structure and orientation relationship of new precipitates in a Cu–Cr–Zr alloy / X. Chen et al. // Mater. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 34, № 3. – P. 282–288.
40. Zhou, H. T. Microstructure and properties of Cu-1.0Cr-0.2Zr-0.03Fe alloy / H. T. Zhou, J. W. Zhong, X. Zhou, Z. K. Zhao, Q. B. Li // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – Vol. 498, № 1-2. – P. 225–230.
41. Shakhova, I. Materials Science & Engineering A Grain refinement in a Cu – Cr – Zr alloy during multidirectional forging / I. Shakhova, Z. Yanushkevich, I. Fedorova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Vol. 606. – P. 380–389.
42. Cheng, J. Y. Solute clusters and chemistry in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy during the early stage of aging / J. Y. Cheng, F. X. Yu, B. Shen // Mater. Lett. – 2014. – Vol. 115. –P. 201–204.
43. Batra, I.S. Microstructure and properties of a Cu-Cr-Zr alloy / I. S. Batra, G. K. Dey, U.D. Kulkarni, S. Banerjee // J. Nucl. Mater. – 2001. – Vol. 299, № 2. – P. 91–100.
44. Batra, I.S. Precipitation in a Cu-Cr-Zr alloy / I. S. Batra, G. K. Dey, U. D. Kulkarni, S. Banerjee // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 356, № 1–2. – P. 32–36.
45. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. –М.: Логос, 2000. – 272 с.
46. Valiev, R. Z. Developing SPD methods for processing bulk nanostructured materials with enhanced properties / R. Z. Valiev // Metals and Materials International. – 2001. – Vol. 7, № 5. – P. 413–420.

47. Segal, V. M. Plastic Working of Metals by Simple Shear / V. M. Segal, V. I. Reznikov, A. E. Drobyshevskiy, V. I. Kopylov // Russian Metallurgy. – 1981. – Vol. 1. – P. 99.
48. Valiev, R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. 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. – Vol. 168, № 2. – P. 141–148.
49. Azushima, A., Kopp R., Korhonen A., Yang D. Y., Micari F., Lahoti G. D., Yanagida A. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals / A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D. Y. Yang, F. Micari, G. D. Lahoti, A. Yanagida // CIRP Annals. – 2008. – Vol. 57, № 2. – P. 716–735.
50. Kocich, R. SPD Processes - Methods for Mechanical Nanostructuring / R. Kocich, P. Lukáč // Handbook of Mechanical Nanostructuring. – 2015. – P. 235–262.
51. Raab, G. I. The Study of the Strained State of the Long-Length Aluminum Billet Obtained by a New Method - Multi-ECAP-Conform / G. I. Raab, E. I. Fakhretdinova, R. Z. Valiev // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 603–607.
52. Zhilyaev, A. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A. Zhilyaev, T. Langdon // Progress in Materials Science. – 2008. – 53, № 6. – P. 893–979.
53. Zhilyaev, A. P. Mechanical behavior and microstructure properties of titanium powder consolidated by high-pressure torsion / A. P. Zhilyaev, G. Ringot, Y. Huang, J. M. Cabrera, T. G. Langdon // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 688. – P. 498–504.
54. Zhilyaev, A. P. Influence of Inhomogeneity on Mechanical Properties of Commercially Pure Titanium Processed by HPT / A. P. Zhilyaev, Y. Huang, J. M. Cabrera, T. G. Langdon // Defect and Diffusion Forum. – 2018. – Vol. 385. – P. 284–289.
55. Popov, V. V. Thermal stability of nickel structure obtained by high-pressure torsion in liquid nitrogen / V. V. Popov, E. N. Popova, D. D. Kuznetsov, A. V.

Stolbovskii, V. P. Pilyugin // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115, № 7. – P. 682–691.

56. Nugmanov, D. Structure and Tensile Strength of Pure Cu after High Pressure Torsion Extrusion / D. Nugmanov, A. Mazilkin, H. Hahn, Y. Ivanisenko // Metals. – 2019. – Vol. 9, № 10. –1081.
57. Popov, V. V. Structure and Thermal Stability of Cu after Severe Plastic Deformation / V. V. Popov, A. V. Stolbovkiy, E. N. Popova, V. P. Pilyugin // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – Vol. 297-301. – P. 1312–1321.
58. Xie, Z. Influence of processing temperature on microstructure and microhardness of copper subjected to high-pressure torsion / Z. Xie, J. Xie, Y. Hong, X. Wu // Science China Technological Sciences. – 2010. – Vol. 53, № 6. – P. 1534–1539.
59. Huang, Y. Comparisons of self-annealing behaviour of HPT-processed high purity Cu and a Pb–Sn alloy / Y. Huang, S. Sabbaghianrad, A. I. Almazrouee, K. J. Al-Fadhalah, S. N. Alhajeri, N. X. Zhang, T. G. Langdon // Journal of Materials Research and Technology. – 2017. – Vol. 6, № 4. – P. 390–395.
60. Штремель, М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: Учебник для вузов / М. А. Штремель. –М.:МИСИС, 1997. – 527с.
61. Лахтин, Ю. М. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. –М.: Материаловедение, 1990. – 580с.
62. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. –М.: МИР, 1972. – 408с.
63. Ito, Y. Microstructural evolution in pure aluminum processed by high-pressure torsion / Y. Ito, Z. Horita // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. 503. I. 1–2. – P. 32–36.
64. 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. – Vol. 208–209. – P. 229–232.
65. 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. – Vol. 477. – P. 366–371.
66. Андреевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андреевский, А. В. Рагуля. –М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192с.
67. Нохрин, А. В. Соотношение Холла-Петча в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования / А. В. Нохрин, В. Н. Чувильдеев, В. И. Копылов, Ю. Г. Лопатин, О. Э. Пирожникова, Н. В. Сахаров, А. В. Пискунов, Н. А. Козлова // Физика границ зерен в металлах, сплавах и керамиках. – 2010. – №5 (2). – С. 142-146.
68. Шпейzman, В. В. Особенности деформации нанокристаллических меди и никеля при низких температурах / В. В. Шпейzman, В. И. Николаев, Б. И. Смирнов, В. В. Ветров, С. А. Пульнев, В. И. Копылов // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 7. – С. 1264-1267.
69. Шпейzman, В.В. Влияние примеси на деформацию нанокристаллической меди при низких температурах / В. В. Шпейzman, В. И. Николаев, Б. И. Смирнов, А. Б. Лебедев, В. В. Ветров, С. А. Пульнев, В. И. Копылов // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 9. – С. 1639-1641.
70. Чащухина, Т. И. Влияние доминирующего структурообразующего процесса при большой деформации под давлением на параметры уравнения Холла-Петча / Т. И. Чащухина, М. В. Дегтярев, Л. М. Воронова // Известия Российской Академии наук. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – С. 748
71. Поздняков, В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов: учеб пособие / В. А. Поздняков. – Моск. гос. индустр. ун-т. – М.: изд-во МГИУ, 2007. – 423 с.
72. Ишимов, А. С. К вопросу выбора математической функции уравнения состояния для описания реологических свойств стали 20 в процессе горячей пластической деформации / А. С. Ишимов, М. П. Барышников, М. В. Чукин // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2015. – №1. – С. 43-50.

73. Грачева, Т.А. Структура ультрамелкозернистой меди и бронзы / Т. А. Грачева, А. В. Круглов, Н. Д. Малыгин, А. Ф. Щуров // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2004. – №1. – С.178–184.
74. Valiev, R. Z. Structure and Mechanical Properties of Ultrafine-grained Metals / Valiev, R. Z. // Materials Science and Engineering A. – 1997. – Vol. 234–236. – P. 59–66.
75. Korbel, A. The Effects of Very High Cumulative Deformation on Structure and Mechanical Properties of Aluminium / A. Korbel, M. Richert, J. Richert // Proceedings of Second RISO International Symposium on Metallurgy and Material. – 1981. – Vol. 14–18. – P. 445–450.
76. Gunderov, D. Microstructure and Mechanical Properties of the SPD-Processed TiNi Alloys / D. Gunderov, A. Lukyanov, E. Prokofiev, A. Churakova, V. Pushin, S. Prokoshkin, R. Valiev // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 738–739. – P. 486–490.
77. Tsuji, N. Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing / N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino // Scripta Mater. – 2002. – Vol. 47, № 12. – P. 893–899.
78. Sanusi, K.O. Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-fine Grained Copper Processed by Equal Channel Angular Pressing Technique / K. O. Sanusi, A. S. Afolabi, E. Muzenda // WCECS 2014. – 2014. – Vol. 2(1). – P. 1049–1053.
79. 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. – Vol. 50. – P. 1639–1651.
80. Vinogradov, A. Fracture and Fatigue Resistance of Ultrafine Grain CuCrZr Alloy Produced ECAP / A. Vinogradov, K. Kitagawa, V. I. Kopylov // Materials Science Forum. – 2006. – Vol. 503–504. – P. 811–816.
81. Valiev, R. Z. Superior Strength in Ultrafine-Grained Materials Produced by SPD Processing / R. Z. Valiev // Materials Transactions. – 2014. – Vol. 55, № 1. – P. 13–18.

82. Churakova, A.A. Transformation of the TiNi alloy microstructure and the mechanical properties caused by repeated B2-B19' martensitic transformations / A. A. Churakova, D. V. Gunderov, A. V. Lukyanov, N. Nollmann // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2015. – Vol. 28, № 10. – P. 1230–1237.
83. Shangina, D.V. Structure and Properties of Cu–Cr Alloys Subjected to Shear under Pressure and Subsequent Heating / D. V. Shangina, N. R. Bochvar, S. V. Dobatkin // Russian Metallurgy (Metally). – 2010. – № 11. – P. 1046–1052.
84. 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. – Vol. 153. – P. 5–9.
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. – Vol. 53. – P. 2181–2192.
86. Данелия, Е. П. Морфология выделений и дисперсное упрочнение во внутреннеокисленных сплавах системы медь-алюминий-титан-цирконий / Е. П. Данелия, М. Д. Теплицкий, В. И. Солопов // ФММ. –1978. – Т.47, вып.3. – С. 595–603.
87. Дерягин, А. И. Явление механо-индуцированного атомного расслоения в Fe–Cr–Ni-сплавах при интенсивной пластической деформации / А. И. Дерягин, Б. М. Эфрос, В. А. Завалишин, В. В. Сагарадзе, Н. Б. Эфрос, А. Р. Кузнецов, В. Н. Варюхин // Физика и техника высоких давлений. – 2010. –Т. 20, № 2. – С. 115–132.
88. Fuxiang, H. Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy / H. Fuxiang, M. Jusheng, N. Honglong, G. Zhitong, L. Chao, G. Shumei, L. Huafen // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 48, № 1. – P. 97–102.

89. Новиков, А. И. Влияние малых добавок циркония на структуру стареющего сплава медь-хром / А. И. Новиков, В. М. Розенберг // ФММ. – 1974. – Т. 37, № 1. – С. 201–203.
90. Gleiter, H. Die Formanderung von Ausscheidungen durch Diffusion im Spannungsfeld von Versetzungen / H. Gleiter // Acta Metallurgica. – 1968. – Vol. 16, № 3. – P. 455–464.
91. Сагарадзе, В.В. Аномальные диффузионные фазовые превращения в сталях при интенсивной холодной деформации / В. В. Сагарадзе, В. А. Шабашов // ФММ. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 155–174.
92. Sagaradze, V. V. Dissolution of carbon-containing particles such as soot, cementite, and VC carbides in FCC Fe-Ni alloys upon severe cold deformation / V. V. Sagaradze, V. A. Shabashov, A. G. Mukoseev, N. L. Pecherkina, I. V. Sagaradze // Fizika Metallov i Metallovedenie. – 2001. – Vol. 91, № 3. – P. 88-96.
93. Shabashov, V. A. The effect of the cold plastic deformation rate on intermetallics dissolution intensity in austenitic Fe–Ni–Me (Me=Ti, Al, Zr, Si) alloys / V. A. Shabashov, V. V. Sagaradze, A. V. Litvinov // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528, № 21. – P. 6393–6400.
94. Kuznetsov, A. R. Deformation-Induced Dissolution of Ni₃Al Particles in Nickel: Atomistic Simulation / A. R. Kuznetsov, S. A. Starikov, V. V. Sagaradze, L. E. Karkina // Physics of Metals and Metallography. – 2019. – Vol. 120, № 12. – P. 1187–1192.
95. Dobatkin, S.V. Specific Features of the Strengthening During Severe Plastic Deformation of Supersaturated Solid Solutions / S. V. Dobatkin, V. V. Zakharov, L. L. Rokhlin // Materials Science Forum. – 2006. – Vol. 503–504. – P. 399–406.
96. Васильев, Л. С. К анализу механизмов деформационного растворения фаз в металлах / Л. С. Васильев, И. Л. Ломаев, Е. П. Елсуков // ФММ. – 2006. – Т. 102, № 2. – С. 1-13.
97. Разумовский, В. И. Влияние легирующих элементов и примесей на свойства поверхностей раздела в алюминиевых сплавах / В. И. Разумовский, Ю. Х.

- Векилов, И. М. Разумовский, А. В. Рубан, В. Н. Бутрим, В. Н. Мироненко // ФТТ. –2011. – Т. 53, № 11. – С. 2081–2085.
98. Шабашов, В. А. Влияние скорости холодной деформации на кинетику механолегирования сплава Fe-Ni-Al / В. А. Шабашов, В. В. Сагарадзе, А. В. Литвинов, К. А. Козлов // ФММ. – 2010. – Т. 109, № 5. – С. 520-528.
99. Нохрин, А.В. Анализ кинетики распада пересыщенного твердого раствора в литом и микрокристаллическом сплаве Cu-Cr-Zr / А. В. Нохрин, Н. В. Мелёхин, В. Н. Чувильдеев // Вестник ТГУ. – 2011. – Т. 16, вып. 3. – С. 821-823.
100. 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. Zięba, A. Korneva, D. A. Molodov // Materials Letters. – 2014. – Vol. 118. – P. 111–114.
101. 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. – Vol. 707. – P. 20-26.
102. Straumal B.B., Pontikis V., Kilmametov A.R., Mazilkin A.A., Dobatkin S.V., Baretzky 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. – Vol. 122. – P. 60-71.
103. Straumal, B. B. High pressure torsion of Cu-Ag and Cu-Sn alloys: Limits for solubility and dissolution / B. B. Straumal, A. R. Kilmametova, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, P. B. Straumal, L. Litynska-Dobrzynska, R. Chulist, A. Korneva, P. Zieba // Acta Materialia. – 2020. –Vol. 195. – P. 184–198.
104. Martin, G. Phase stability under irradiation Ballistic effects / G. Martin // Physical Review. – 1984. – B30. – P. 1424-1436.
105. Носова, Г. И. Наблюдение аморфно-кристаллических фазовых переходов при мегапластической деформации сплава Ti50Ni25Cu25 / Г. И. Носова, А. В.

- Шалимова, Р. В. Сундеев, А. М. Глезер, М. Н. Панкова, А. В. Шеляков // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 6. – С. 1111–1118.
106. Глезер, А. М. Фазовые превращения в кристаллическом сплаве Ti-Ni-Cu в процессе мегапластической деформации / А. М. Глезер, Г. И. Носова, Р. В. Сундеев, А. В. Шалимова // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 11. – С. 1576-1582.
107. Глезер, А. М. Циклический характер фазовых превращений типа кристалл – аморфное состояние при мегапластической деформации сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ / А. М. Глезер, Р. В. Сундеев, А. В. Шалимова // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 440, №1. – С. 39-41.
108. Каменичный, И.С. Краткий справочник технолога-термиста / И.С. Каменичный. – МАШГИЗ, 1962. – 287 с.
109. Mises, R. Mechanics of solid bodies in the plastically-deformable state / R. von Mises // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen. –1913. –Vol. 1. –P. 582-592.
110. 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 // J. Mater. –2006. –Vol. 58, № 4. –P. 33-39.
111. Wadsack, R. Structural refinement of chromium by severe plastic deformation / R. Wadsack, R. Pippan, B. Schedler // Fusion Eng. Des. –2003. –Vol. 66-68. –P. 265-269.
112. Horita, Z. Production of Multifunctional Materials Using Severe Plastic deformation, Proceedings of the International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials / Z. Horita. – Fukuoka: Kyushu University Press. –2010. –108p.
113. Valiev, R. Z. Low-temperature superplasticity of metallic materials / R. Z. Valiev, O. A. Kaibyshev, R. I. Kuznetsov, R. S. Musalimov, N. K. Tsenev //Dokl. Akad. Nauk. USSR. –1988. – Vol. 301. –P.864-866.

114. Valiev, R. Z. Direction of grain-boundary phase in submicrometre-grained iron / R. Z. Valiev, R. R. Mulyukov, V. V. Ovchinnikov // Philos. Mag. Lett. –1990. – Vol. 62. –P. 253-256.
115. 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 // Mater. Sci. Eng., A. –2005. – Vol. 410–411. –P. 277-280.
116. ГОСТ 2999–75 Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – М. : Изд-во стандартов, 1987. – 31 с.
117. ГОСТ 27333–87 Контроль неразрушающий. Измерение удельной электрической проводимости цветных металлов вихревоковым методом. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 6 с.
118. Leoni, M. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. / M. Leoni, T. Confente, P. Scardi // Z. Kristallogr. Suppl. – 2006. – Vol. 23. – P. 249-254.
119. Аксенов, Д.А. Влияние исходного состояния сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr на изменение структуры и свойств при кручении под высоким давлением / Д. А. Аксенов, С. Н. Фаизова // Materials. Technologies.Design. –2025. –V.7. №1(20). –С.5-13.
120. Хансен, М.Структуры двойных сплавов. / Под ред. И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга. –Ленинград-Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 1488 с.
121. Хомская, И.В. Исследование процесса выделения частиц Cu₅Zr в сплавах Cu-Zr и Cu-Cr-Zr, подвергнутых предварительной закалке и высокоскоростной деформации / И. В. Хомская, В. И. Зельдович, Н. Ю. Фролова, Д. Н. Абдуллина, А. Э. Хейфец // Письма о материалах. –2019. – Т.9. №4. –С. 400-404.
122. Фаизов, И.А. Фазовые превращения «растворение-выделение» в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr при интенсивной пластической деформации: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Фаизов Ильшат Альбертович. –Уфа, 2017. –158 с.

123. Aksenov, D.A. Features of the physico-mechanical behavior of UFG low-alloyed bronze Cu-1Cr-0.08Zr produced by severe plastic deformation / D. A. Aksenov, R. Asfandiyarov, G. I. Raab, G. B. Isyandavletova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. –2017. –V.179, conference 1.
124. Setman, D. Activation Enthalpies of Deformation-Induced Lattice Defects in Severe Plastic Deformation Nanometals Measured by Differential Scanning Calorimetry / D. Setman, M. B. Kerber, E. Schafler, M. J. Zehetbauer //Metall. Mater. Trans. A. –2010. Vol. 41. –P. 810-815.
125. 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. Tabachkov // Mater. Lett. –2015. – Vol. 153.– P. 5–9.
126. Simon, N.J. NIST monograph 177. Properties of Copper and Copper Alloys at Cryogenic Temperatures / N.J. Simon, E.S. Drexler, R.P. Reed. – U.S. Government printing office, Washington. – 1992. – 850 p.
127. Аксенов, Д.А. Вклад механизмов упрочнения при немонотонном изменении свойств в сплаве Cu–0,6Cr–0,1Zr при кручении под высоким давлением / Д.А. Аксенов, С.Н. Фаизова, И.А. Фаизов // Frontier Materials & Technologies. – 2022. –Т 3. № 1. –C. 23-32.
128. Faizova, S.N. Unusual kinetics of strain-induced diffusional phase transformations in Cu-Cr-Zr alloy // S. N. Faizova, D. A. Aksenov, Faizov, I. A. Faizov, K. S. Nazarov // Letters on Materials. – 2021. –T. 11, № 2. –C. 218-222. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-2-218-222>.
129. Chakrabarti, D.J. The Cr-Cu (Chromium-Copper) system / D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1984. Vol. 5. – P. 59–68.
130. Correia, J. B. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys / J. B. Correia, H. A. Davies, C. M. Sellars // Acta mater. –1997. – Vol. 45, № 1. – P. 177-190.

131. Bell, A. Solid solubility extension in Cu-V and Cu-Cr alloys produced by chill block melt-spinning / A. Bell, H. A. Davies // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – Vol. 226-228. – P. 1039-1041.
132. Arnberg, L. A new high strength, high conductivity Cu-0.5wt.%Zr alloy produced by rapid solidification technology / L. Arnberg, U. Backmark, N. Bäckström, J. Lange // Mater. Sci. Eng. – 1986. – Vol. 83, № 1. – P. 115-121.
133. Toyoda, T. The Effect of 4d Transition Metal Impurities on the Residual Resistivity of Au or Cu / T. Toyoda // Journal of the Physical Society of Japan. – 1975. – Vol. 39, № 1. – P. 76–83.
134. Chakrabarti, D. J. The Cr-Cu (Chromium-Copper) system / D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – Vol. 5. – P. 59–68.
135. Arnberg L., Backmark U., Bäckström N., Lange J. A new high strength, high conductivity Cu-0.5wt.%Zr alloy produced by rapid solidification technology // Materials Science and Engineering. – 1986. – Vol. 83, № 1. – P. 115-121.
136. Фаизова, С. Н. Физические аспекты формирования высокопрочного состояния дисперсионно-упрочняемых сплавов при интенсивной пластической деформации кручением / С. Н. Фаизова, Г. И. Рааб, Н. Г. Зарипов, Д. А. Аксенов, И. А. Фаизов // Физическая мезомеханика. –2015. – Т. 18, № 4. –С. 87-93.
137. Фаизов, И. А. Роль фазовых превращений в эволюции дисперсных частиц в хромовых бронзах при равноканальном угловом прессовании / И. А. Фаизов, Г. И. Рааб, С. Н. Фаизова, Н. Г. Зарипов, Д. А. Аксенов // Письма о материалах. –2016. –Т. 6, № 2 (22). –С. 132-137.
138. Porter, D.A. Phase transformation in metals and alloys / D.A. Porter, K. E. Easterling. – London: Chapman and Hall. – 1992. – 514 p.
139. Madras, G. Temperature effects for crystal growth: a distribution kinetics approach / G. Madras, B. McCoy // Acta Mater. – 2003. – Vol. 51. – P. 2031–2040.
140. Myhr, O. R. Modelling of the age hardening behaviour of Al–Mg–Si alloys / O. R. Myhr, O. Grong, S. G. Anderson // Acta Mater. – 2001. – Vol. 49. – P. 65–75.

141. Miyazaki, T. A new characterization method of the microstructure using the macroscopic composition gradient in alloys / T. Miyazaki, T. Koyama, S. Kobayashi // Met. Trans. A. – 1996. – Vol. 27. – P. 945–949.
142. Фаизов, И.А. Растворение частиц вторых фаз в низколегированном медном сплаве системы Cu-Cr-Zr при обработке методом равноканального углового прессования / И. А. Фаизов, Р. Р. Мулюков, Д. А. Аксенов, С. Н. Фаизова, Н. В. Землякова, K. R. Cardoso, Y. Zeng // Письма о материалах. –2018. –Т. 8, № 1 (29). –С. 110-114.
143. Faizov, I. Contributions of various strengthening mechanisms to the flow onset stress in the ecap-processed Cu-Cr-Zr alloy / I. Faizov, G. Raab, D. Aksenov // Key Engineering Materials. –2017. –V. 743. –C. 197-202.
144. Orowan, E. Dislocations in Metals / E. Orowan, J. S. Koehler, F. Seitz, W. T. Read, JR. W. Shockley. –New York: AIME, 1954. – 200 p.
145. Шашков, Д. П. Дислокационный механизм упрочнения: Учеб. пособие. // Д. П. Шашков. – М.: Литературный фонд РФ, 1995. – 60 с.
146. Гольдштейн, М. И. Металлофизика высокопрочных сплавов: Учеб. Пособие для вузов / М. И. Гольдштейн, В. С. Литвинов, Б. М. Брофин. – М.: Металлургия, 1986. – 312 с.
147. Коган Я. Д. Расчет упрочнения металлов дисперсными нитридами по механизму Мотта-Иабарро и Орована / Я. Д. Коган, А. А. Булгач. – М.: МАДИ, 1981. – С. 12–21.
148. Мак-Лин, Д. Механические свойства металлов: Пер. с англ. / Д. Мак-Лин. – М.: Металлургия, 1965. – 431 с.
149. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
150. 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, E. J. Lavernia // Appl. Phys. Lett. –2008. –Vol. 92, № 8. –081904.
151. Morozova A. Borodin E. Bratov V. Zherebtsov S. Belyakov A. Kaibyshev R. Grain Refinement Kinetics in a Low Alloyed Cu–Cr–Zr Alloy Subjected to Large Strain

- Deformation / A. Morozova, E. Borodin, V. Bratov, S. Zherebtsov, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Mater. –2017. –Vol. 10, № 12. –1394.
152. Приходько, В. М. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий / В. М. Приходько, Л. Г. Петрова, О. В. Чудина. –М: Машиностроение, 2003. –384 с.
153. Kozlov, E. V. Structure and resistance to deformation of FCC ultrafine-grained metals and alloys / E. V. Kozlov, N. A. Koneva, A. N. Zhdanov, N. A. Popov, Yu. F. Ivanov // Physical Mesomechanics. –2004. –Vol. 7. –P. 93–113.
154. Aaron, H. B. Diffusion Limited Phase Transformations: A Comparison and Critical Evaluation of the Mathematical Approximations / H. B. Aaron, D. Fainstein, G. R. Kotler // Journal of Applied Physics. – 1970. – Vol. 41. – 4404.
155. Saunders, N. Thermodynamic characterization of Cu–Cr system / N. Saunders // Materials Science and Technology. – 1987. – Vol. 3, Iss. 8. – P. 671–673.
156. Jackson, C. L. The melting behavior of organic materials confined in porous solids / C. L. Jackson, G. B. McKenna // The Journal of Chemical Physics. – 1990. –Vol. 93, Iss. 12. – P. 9002–9011.
157. Webber, J. B. W. Studies of nano-structured liquids in confined geometries and at surfaces / J. B. W. Webber // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. –2010. – Vol. 56, Iss. 1. – P. 78–93.
158. Buffat, P. Size effect on the melting temperature of gold particles / P. Buffat, J.-P. Borel // Physical Review A. – 1976. – Vol. 13, № 6. – P. 2287–2298.
159. Dalvi, A. D. A review of the diffusion path concept and its application to the high-temperature oxidation of binary alloys / A. D. Dalvi, D. E. Coates // Oxidation of Metals. – 1972. – Vol. 5, № 2. – P. 113–135.
160. Konieczny, J. Influence of aging time and temperature on diffusion of alloyed copper / J. Konieczny, Z. Rdzawski, P. Bańbura, B. Preficz // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2015. – Vol. 73, Iss. 1. – P. 27–35.