

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи



Саркеева Елена Александровна

**ПОВЫШЕННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
ХОЛОДНОКАТАНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДИСПЕРСИОННО–  
ТВЕРДЕЮЩИХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Cu-Cr и Cu-Cr-Zr**

Специальность

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
Александров Игорь Васильевич

Уфа-2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1 Особенности микроструктурных состояний, формируемых в дисперсионно-твердеющих медных сплавах в результате плоской прокатки, интенсивной пластической деформации и последующего старения.....	13
1.2 Функциональные свойства дисперсионно-твердеющих медных сплавов .....	25
1.3 Вклад структурных параметров в прочностные свойства и электропроводность дисперсионно-твердеющих медных сплавов.....	33
1.4 Постановка задачи исследования .....	42
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	44
2.1 Материалы исследования.....	44
2.2 Экспериментальные методы исследования .....	48
2.2.1 Методы термомеханической обработки.....	48
2.2.2 Методы исследования структуры .....	51
2.2.3 Метод определения размеров структурных элементов .....	54
2.2.4 Методы определения механических свойств .....	55
2.2.5 Метод измерения электропроводности.....	57
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В МЕДНЫХ СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ.....	58
3.1 Влияние холодной прокатки и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr в крупнозернистом состоянии.....	58
3.2 Влияние равноканального углового прессования и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr.....	65
3.3 Влияние равноканального углового прессования, холодной прокатки и старения на наноструктуру сплава Cu-0,5Cr .....	73

3.4	Влияние холодной прокатки и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в крупнозернистом состоянии.....	82
3.5	Влияние равноканального углового прессования и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в крупнозернистом состоянии .....	83
3.6	Влияние холодной прокатки и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr после равноканального углового прессования.....	86
3.7	Феноменологическая модель трансформации микроструктуры в ходе холодной прокатки и последующего старения образцов в крупнозернистых и наноструктурных состояниях.....	92
3.8	Выводы по главе .....	94
ГЛАВА 4. ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ МЕДНЫХ СПЛАВАХ Cu-0,5Cr И.....		97
Cu-0,5Cr-0,2Zr, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ....		97
4.1	Влияние холодной прокатки и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr.....	97
4.2	Влияние равноканального углового прессования и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr.....	100
4.3	Влияние равноканального углового прессования, холодной прокатки и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr .....	103
4.4	Влияние равноканального углового прессования и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr.....	108
4.5	Влияние холодной прокатки и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, подвергнутого равноканальному угловому прессованию	111
4.6	Анализ влияния структурных параметров на прочностные характеристики сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr .....	114
4.7	Выводы по главе .....	119
ГЛАВА 5. СОХРАНЕНИЕ ВЫСОКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Cu-Cr и Cu-Cr-Zr .....		121

5.1	Влияние ТМО и старения на электропроводность сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr .....	121
5.2	Анализ вкладов различных дефектов кристаллической решетки в электросопротивление медных сплавов.....	123
5.3	Анализ кинетики старения сплава Cu-0,5%Cr образцов с различной степенью деформации.....	127
5.4	Выводы по главе .....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....		133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....		135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		136
ПРИЛОЖЕНИЕ .....		157

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

Перспективные дисперсионно-твердеющие медные сплавы систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr получили широкое распространение в ключевых отраслях промышленности таких как транспортное машиностроение, электротехника и электроника. Основное преимущество данных сплавов обусловлено уникальным сочетанием взаимоисключающих свойств: высокой электропроводности и механической прочности [1–5]. Данное сочетание свойств делает их незаменимыми при изготовлении ответственных изделий проводниковых систем и определяет их энергоэффективность и безопасность эксплуатации.

Однако стремительное развитие технологий предъявляет к этим материалам все более жесткие требования. В частности, контактные провода должны сохранять стабильно высокие физические и механические свойства при экстремальных механических нагрузках и повышенных температурах. В связи с этим поиск инновационных подходов для одновременного достижения высоких значений заданных свойств представляет собой одну из наиболее актуальных задач.

Анализ научной литературы указывает на большой объем исследований, посвященных поиску путей решения данной задачи [6; 7]. Особый интерес представляют работы по наноструктурированию медных сплавов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [6; 8–16]. Наноструктурные состояния (НС), образованные в ходе ИПД, обладают рядом характерных черт, таких как малый размер зерна в пределах десятков и сотен нанометров, высокая плотность дислокаций, высокая доля высокоугловых границ зерен (ГЗ), а также сегрегации легирующих элементов, наночастицы вторых фаз, нанодвойники и др. дефекты морфология, размер и распределение которых дополнительно повышают прочность материалов. Однако, для изготовления, например, выводной рамки интегральной схемы, получения листов и лент необходимо подвергнуть

полученные полуфабрикаты дополнительной деформационной обработке – холодной прокатке (ХП).

Как показано на примере медных и титановых сплавов [9; 17–22], сочетание методов ИПД с классическими методами деформационных обработок оказывается весьма выгодно. Изменение напряженно-деформированного состояния при переходе от РКУП к холодной прокатке может активизировать новые системы скольжения дислокаций или системы двойникования. При этом можно спрогнозировать рост плотности дислокаций и двойников, которые положительно повлияют на прочность, однако слабо на электропроводность. Формирование острой текстуры при прокатке способствует не только дополнительному текстурному упрочнению [23], но и улучшению электропроводности.

В термически упрочняемых сплавах наряду с формированием НС состояний ключевыми являются процессы, происходящие при старении. Эти процессы определяются особенностями кинетики распада пересыщенного твердого раствора и образованием наноразмерных частиц вторых фаз. Наноразмерные частицы, с одной стороны, упрочняют материал, блокируя движение дислокаций и миграцию границ зерен, а с другой – они обеспечивают увеличение электропроводности, за счет уменьшения рассеяния электронов на искажениях кристаллической решетки, вызванных атомами легирующих элементов. На распад пересыщенного твердого раствора существенное влияние оказывают микроструктурные характеристики, сформированные в ходе деформации, включая высокую плотность дислокаций, концентрацию вакансий и сформированные субструктуры. Указанные изменения могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на прочность и электропроводность материалов.

**Степень разработанности темы исследования.** В последние годы было представлено множество работ, посвященных исследованию влияния холодной прокатки на микроструктуру и свойства материалов в наноструктурном состоянии. Эти исследования проводились как зарубежными, так и российскими авторами, такими как, Александров И.В., Беляков А.Н., Валиев Р.З., Вей В. (Wei W.), Столяров В.В., Nazra S., Song D., Мишин О.В., Степанов Н.Д. и другие.

Работы этих авторов в основном фокусируются на чистых меди и титане, а также алюминиевых сплавах. Только небольшая часть исследований посвящена изучению воздействия холодной прокатки на наноструктурные сплавы систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr.

Анализ современных исследований показывает что, на момент постановки задач данной диссертационной работы оставался открытым вопрос об особенностях изменения наноструктурных состояний сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr и их связи с прочностью, пластичностью и электропроводностью, формируемыми в результате термомеханической обработки (ТМО), включающей РКУП, ХП и старение. Кроме того, актуальной задачей является определение режимов получения тонких наноструктурных лент из электротехнических сплавов на примере Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr (вес.%).

#### **Цель диссертационной работы.**

Установить влияние термомеханической обработки, включающей равноканальное угловое прессование, холодную прокатку и старение, на закономерности формирования наноструктурного состояния и изменение прочности, пластичности и электропроводности в дисперсионно-твердеющих медных сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установить закономерности формирования наноструктурных состояний в выбранных дисперсионно-твердеющих медных сплавах в процессе ТМО, включающей РКУП, ХП и старение.
2. Разработать феноменологическую модель формирования наноструктуры в процессе холодной прокатки в зависимости от степени деформации и последующего старения крупнозернистого и наноструктурного состояний дисперсионно-твердеющих медных сплавов.
3. Определить функциональные свойства наноструктурных медных сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr, полученных ТМО, включающей РКУП, ХП и старение.

4. Установить взаимосвязь между параметрами микроструктуры, прочностью и электропроводностью, обеспечивающими рациональное сочетание прочности, пластичности и электропроводности в холоднокатаных наноструктурных образцах сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr.

**Научная новизна** заключается в том, что в работе:

1. Установлены закономерности формирования наноструктурных состояний в образцах, подвергнутых РКУП, холодной прокатке и старению, *отличающиеся тем, что* при увеличении степени деформации РКУП последующая ХП и старение приводят к формированию двух типов наноструктуры с различной дислокационной субструктурой. Принципиальными отличиями наноструктур являются размер зерен/субзерен, пространственное распределение дислокаций и наночастиц вторых фаз, а также их морфология.

2. Предложена и обоснована феноменологическая модель формирования наноструктуры в процессе холодной прокатки и последующего старения. Модель *отличается тем, что* учитывает характер сформированной дислокационной субструктуры и состояние границ зерен в ходе ХП медных сплавов в наноструктурном состоянии.

3. В результате реализации термомеханической обработки, включающей РКУП, ХП и старение, *впервые* удалось достичь рационального сочетания временного сопротивления  $700 \pm 10$  МПа, пластичности  $18 \pm 2\%$ , электропроводности  $73 \pm 2\%$  IACS в тонких лентах сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr.

4. Установлено, что формирование наноструктурных состояний в образцах, подвергнутых РКУП, холодной прокатке и старению приводит к изменению кинетики зарождения и роста наноразмерных частиц вторых фаз, *отличающейся* аномально высокой скоростью распада пересыщенного твердого раствора, за счет ускорения диффузионных процессов, а именно, уменьшения энергии активации выделения и роста наноразмерных частиц.

**Теоретическая и практическая значимость работы.**

Предложенная феноменологическая модель трансформации наноструктуры может быть использована для прогнозирования получаемой структуры изделий из



медных сплавов с регламентированными уровнем механических свойств и электропроводностью.

Определена предельная степень деформации дисперсионно-твердеющих сплавов системы Cu-Cr и Cu-Cr-Zr для получения листов и лент с рациональным сочетанием прочности и электропроводности. Установлено, что необходимым условием для получения оптимального сочетания прочности и электропроводности в сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr, является достижение в образце степени деформации от 3 до 5 перед последующим старением.

Определены режимы РКУП, холодной прокатки и последующего старения дисперсионно-твердеющих сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr, обеспечивающие возможность получения лент с повышенными физико-механическими свойствами в сплаве Cu-0,5Cr ( $\sigma_B = 500 \pm 15$  МПа,  $\delta = 15 \pm 1\%$ ,  $75 \pm 2\%$  IACS) и в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr ( $\sigma_B = 700 \pm 10$  МПа,  $\delta = 18 \pm 2\%$ ,  $73 \pm 2\%$  IACS). Разработанные режимы обеспечивают возможность достижения наноструктурного состояния, характеризующегося однородной наноструктурой с дисперсными выделениями наночастиц размером 6–8 нм для сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr, соответственно.

**Достоверность полученных результатов** обосновывается и подтверждается проведением экспериментов на поверенном оборудовании с подтвержденной точностью измерений и использованием лицензионного программного обеспечения, корректной постановкой задач исследования с применением современных взаимодополняющих методик исследования, воспроизводимостью полученных результатов. Достоверность полученных результатов так же подтверждается публикацией основных результатов исследований в рецензируемых научных журналах.

**Методология и методы исследования.** В методологическую основу решения поставленных целей и задач данной диссертационной работы легли работы ведущих отечественных и зарубежных ученых. Исследования проводили на дисперсионно-твердеющих медных сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr (вес. %),

подвергнутых равноканальному угловому прессованию, холодной прокатке и старению.

Качественный и количественный анализ полученных микроструктур и фазового состава проводили методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Механические характеристики материалов оценивались с использованием стандартных испытаний на одноосное растяжение и измерения микротвердости. Измерение электрических характеристик проводили методом вихревых токов.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Закономерности формирования наноструктурных состояний в сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr в процессе ТМО, включающей равноканальное угловое прессование, холодную прокатку и старение.

2. Феноменологическая модель формирования наноструктуры в дисперсионно–твердеющих медных сплавах, учитывающая кинетику распада твердого раствора с выделением наноразмерных частиц вторых фаз и регламентированное распределение дислокаций, обеспечивающие достижение рационального комплекса свойств.

3. Рациональное сочетание прочности, пластичности и электропроводности в тонких лентах, полученных в процессе ТМО, включающей равноканальное угловое прессование, холодную прокатку и старение.

4. Кинетика зарождения и роста наноразмерных частиц вторых фаз в дисперсионно-твердеющих медных сплавах систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr.

**Степень достоверности и апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: The 13th International Conference on «Superplasticity in Advanced Materials. ICSAM 2018». St. Petersburg, Russia (August 19–22, 2018); Открытая школа-конференция стран СНГ «УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ». Уфа, Россия (1–5 октября 2018 г); The Sixth International Symposium «BULK NANOMATERIALS: from fundamentals to

innovations. BNM-2019». Уфа, Россия (25–27 сентября, 2019г); Открытая школа-конференция стран СНГ «УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ». Уфа, Россия (5–9 октября 2020 г); XIV Всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения». Уфа, Россия (1–3 ноября 2020 г); «20th International Metallurgy and Materials Congress. IMMC 2021». Naziran, Turkey (10–12 June 2021); Международная конференция «Физика. СПб/2021». Санкт-Петербург, Россия (18–22 октября 2021 г); XVI Всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения». Уфа, Россия (25–27 октября 2022 г); 6-я Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2022». Пермь, Россия (10–14 октября 2022 г); Международной конференции «UUST Nanomaterials Days», посвященная 75-летию юбилею Заслуженного деятеля науки РФ, профессора, д.ф.-м.н. Валиева Руслана Зуфаровича. Уфа, 2024, Россия (26–27 сентября 2024 г).

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 16.1969.2017/4.6 и проекта № 0838-2020-0006 Министерства науки и высшего образования РФ.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликованы 18 статей, из которых 2 статьи в научных изданиях из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК по научной специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки). Перечень статей приведен в конце автореферата.

**Личный вклад соискателя** проявляется в планировании и проведении экспериментов, постановке целей и задач исследования, а также в определении путей их реализации. Автор лично участвовал во всех этапах получения результатов, представленных в диссертации. Интерпретация и обобщение данных, а также подготовка и написание статей выполнялись совместно с научным руководителем.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа изложена на 157 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка

литературы. В работе представлены 67 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 180 наименований.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Особенности микроструктурных состояний, формируемых в дисперсионно-твердеющих медных сплавах в результате плоской прокатки, интенсивной пластической деформации и последующего старения

Как было отмечено во введении, к сплавам систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr проявляется повышенный научный и практический интерес в качестве перспективных проводниковых материалов, с высокой прочностью в сочетании с высокими показателями электропроводности [1; 11; 17; 24–26]. Сплавы данных систем относятся к дисперсионно-твердеющим сплавам и достигают наилучшего сочетания физических, механических и эксплуатационных свойств только после проведения термомеханической обработки.

ТМО заключается в последовательном проведении трех основных технологических операций. На первом этапе выполняется закалка, фиксирующая пересыщенный твердый раствор. Затем следует пластическая деформация, которая не только увеличивает прочность за счет наклепа, но и существенно влияет на формирование микроструктуры. Завершающим этапом является старение, в ходе которого происходит контролируемый распад пересыщенного твердого раствора с выделением наноразмерных упрочняющих частиц [1]. Особое значение имеет возможность управления свойствами материала путем варьирования параметров ТМО. Изменяя режимы ТМО, можно эффективно влиять на параметры структуры, такие как размер зерен, плотность дефектов, характер границ (высокоугловые (ВУГ) и малоугловые (МУГ)), текстуру, фазовый состав и т. д. Это позволяет управлять механическими и функциональными свойствами материалов за счет микроструктурного дизайна.

Традиционно в качестве пластической деформации для получения листовых заготовок используется холодная прокатка. К настоящему времени проведено множество исследований по изучению эволюции деформационной

микроструктуры КЗ меди и медных сплавов во время холодной прокатки от низких до высоких степеней деформации [5; 27–32].

Анализ литературы показал, что эволюция крупнозернистой (КЗ) микроструктуры в ходе холодной прокатки аналогична для всех ГЦК металлов. При малых степенях обжатия формируется развитая слабо ориентированная ячеистая структура. Границы сформированных приблизительно равноосных ячеек несовершенны, широкие и четко не оформленные. Интересно отметить влияние дисперсности второй фазы на формирование структуры при ХП и величину напряжения течения. В частности, высокодисперсные частицы способствуют более поздней локализации деформации. Этот эффект объясняется тем, что высокодисперсные частицы способствуют развитию равномерно распределенной дислокационной структуры в результате замедления процесса перестройки дислокаций и формированию ячеистой структуры с размером ячеек меньше, чем у ячеек в чистой меди [29]. При более низкой дисперсности частиц развивается ячеистая микроструктура, при этом размер ячеек меньше, чем в случае чистой меди [31]. Кроме того, присутствие второй фазы существенно влияет на однородность деформации и затрудняет процессы восстановления [30; 32].

При больших деформациях (обжатие 80–90% ( $\epsilon$  1,9 ÷ 2,7)) микроструктура переходит в сильно фрагментированную структуру с пластинчатыми границами, почти параллельными направлению прокатки. Эволюцию микроструктуры в ходе холодной прокатки можно представить в виде схемы, показанной на Рисунке 1.1 предложенной в работе [33]. Схема основана на классификации зерен по типу деформационно-индуцированных дислокационных границ, которые разделены на 2 группы: 1) геометрически необходимые границы, разделяющие кристаллиты, которые деформируются с участием различных вариантов систем скольжения и/или различных схем деформаций или амплитуд деформаций, и 2) случайные дислокационные границы, образующиеся в результате захвата подвижных дислокаций. При промежуточных деформациях наблюдается формирование типичной блочной структуры, в которой геометрически необходимые границы, включают микрополосы и одиночные плотные дислокационные стенки, которые

оказывают блоки равноосных ячеек. С увеличением степени деформации наблюдается тенденция к переориентации дислокационных границ и трансформации микроструктуры из типичной блочной структуры в пластинчатую. В типичной пластинчатой структуре пластинчатые границы представляют собой «сэндвич» из тонких слоев ячеек и субзерен, ориентированных вдоль направления течения материала.

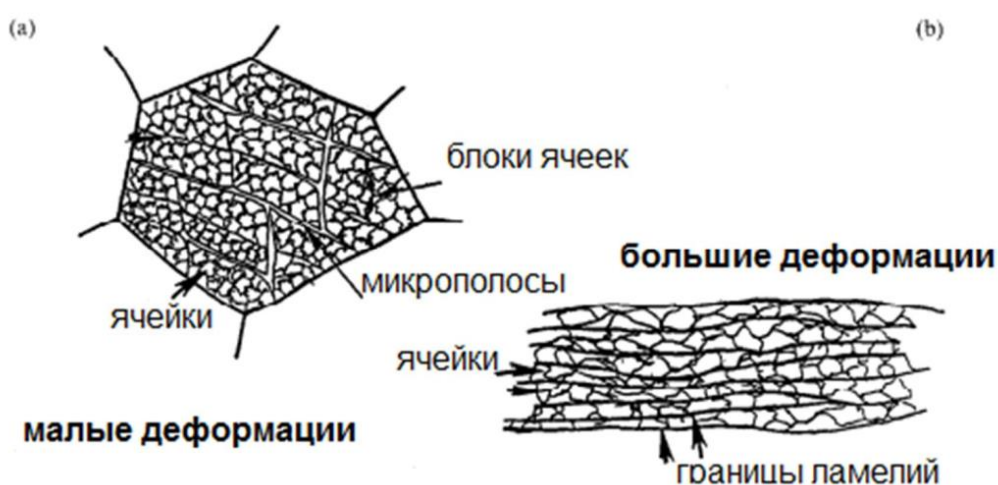


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение эволюции микроструктуры при малых, средних ( $e = 0,06-0,8$ ) и больших степенях деформации ( $e > 1$ ) [33]

Как показано в научно-исследовательских работах [34–38], проведенных в последние годы в ведущих российских и зарубежных научных центрах, материалы с УМЗ и нано- структурами могут обладать исключительным сочетанием физико-механических характеристик, таких как прочность, пластичность и электропроводность. [37]. Свойства данных материалов во многом определяются параметрами их микроструктуры: малый размер зерна, большая доля высокоугловых границ и высокая плотность дефектов. В литературе предложено достаточно большое количество моделей, описывающих эволюцию микроструктуры при больших деформациях, приводящих к формированию УМЗ структуры с высокоугловыми разориентировками границ зерен [39–42].

В частности, в работах [41; 43] на примере чистой меди изучали эволюцию микроструктуры в процессе РКУП. Основные этапы эволюции изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Схема эволюции микроструктуры в ходе первого прохода РКУП включает следующие стадии:

1. Исходная крупнозернистая микроструктура с низкой плотностью дефектов.
2. При приближении к зоне ПД идет активная генерация случайно распределенных дислокаций.
3. Идет формирование ячеистой дислокационной структуры.
4. Формирование ламинарной микроструктуры.
5. Развитие микро-полос, которые пересекают ламинарные микроструктуры и способствующие дальнейшему измельчению. Важным аспектом является влияние начальной ориентации зерен, что влияет на тип сформированной субструктуры.
6. Формирование окончательной субструктуры с границами, ориентированными преимущественно параллельно плоскости сдвига.

Этапы трансформации микроструктуры в ходе первого прохода РКУП представлена на Рисунке 1.2.

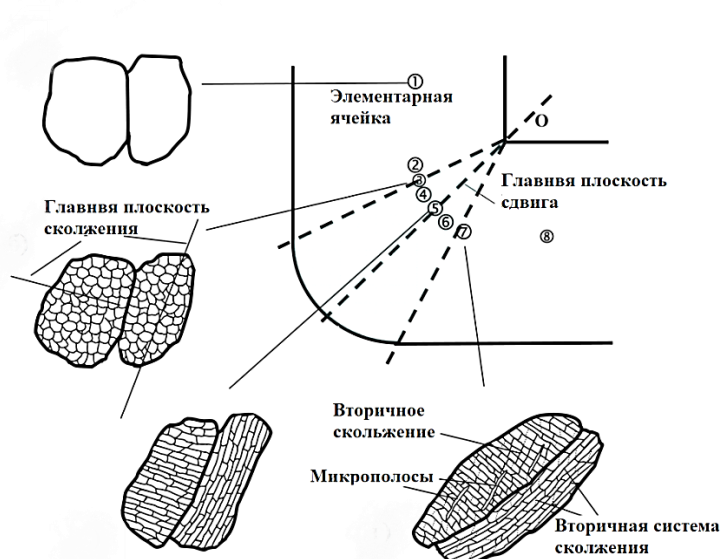


Рисунок 1.2 – Этапы формирования микроструктуры в ходе первого прохода РКУП [41]



Основное измельчение зерна происходит преимущественно в первые проходы. После этого размер субзерен достигает насыщения и практически неизменного значения. Дальнейшее увеличение числа проходов РКУП способствует формированию высокоугловых границ зерен и улучшению однородности микроструктуры.

В работе [42] так же проанализирована и представлена схема эволюции микроструктуры в процессе РКУП, которая в целом соотносится с описанными ранее этапами формирования микроструктуры. Так же показано, что для сохранения равноосной конфигурации зерен необходимо, чтобы процесс сдвига по новым плоскостям скольжения сочетался с поворотом границ зерен [42; 43].

Хотя точные механизмы измельчения зерен до конца не выяснены, становится очевидным, что подвижность границ зерен, в том числе и ротационная, играет важную роль при пластическом деформировании ультрамелкозернистых металлов.

Эволюция микроструктуры сплава Cu-0,87Cr-0,06Zr (мас. %) в процессе РКУП была изучена в работе [10]. РКУП проводили по маршруту В<sub>С</sub> в диапазоне температур 473–673 К. На основе полученных экспериментальных данных была предложена схема эволюции деформационной структуры (Рисунок 1.3), иллюстрирующая ключевые этапы ее преобразования.

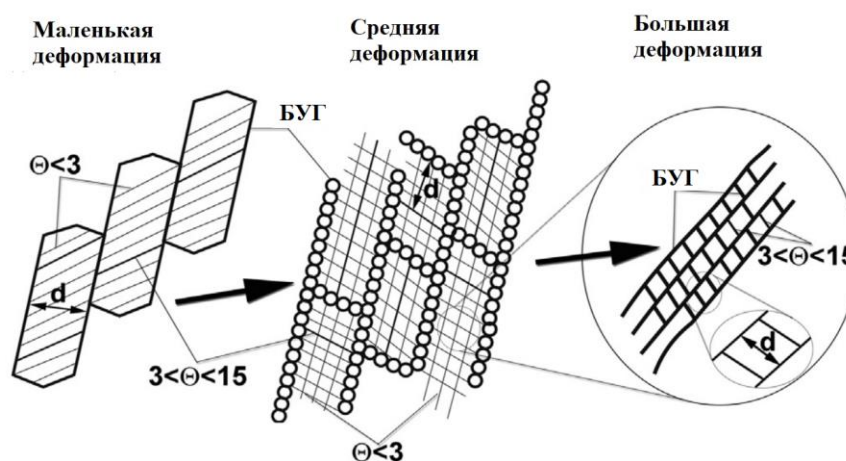


Рисунок 1.3 – Схема эволюции микроструктуры в процессе РКУП сплава Cu–0,87Cr–0,06Zr (вес.%) [10]

При малых деформациях  $e \leq 2$  деформационная структура состоит из вытянутых зерен, разделенных МУГ с разориентацией  $\leq 3^\circ$  на ламели, что представляет собой пластинчатую структуру с высокой долей МУГ с малой разориентацией. В диапазоне средних деформаций  $e \sim 4-8$  субмикронные зерна развиваются вокруг остатков исходных зерен, которые разделяются МУГ на кристаллиты ромбовидной формы. Некоторые МУГ приобретают разориентацию  $\geq 3^\circ$ , в результате чего образуется смешанная структура, состоящая из зерен/субзерен, имеющих почти равноосную форму. При больших деформациях  $e \sim 12$  формируется УМЗ структура. Новые зерна имеют вытянутую форму и являются результатом измельчения зерен пластинчатого типа поперечными плоскими МУГ границами, часть которых приобретает высокоугловую разориентацию. Средний размер зерна уменьшился с  $\sim 4$  мкм до  $\sim 0,6$  мкм по мере увеличения числа проходов РКУП от 1 до 8. Таким образом, авторами показано, что формирование УМЗ структуры в сплаве Cu–0,87Cr–0,06Zr происходит в результате увеличения разоориентации и превращения деформационных МУГ в ВУГ во время многократного РКУП. Этот процесс рассматривается как непрерывная динамическая рекристаллизация. Формирование УМЗ структуры практически не отличается от случая чистой меди, и получаемые деформационные микроструктуры очень схожи [44].

Помимо значительного влияния на размер структурных составляющих использование ИПД приводит к образованию метастабильных состояний материала. Наиболее интересным эффектом является формирование аномально пересыщенных твердых растворов, что было продемонстрировано на примере медных и алюминиевых сплавов [11; 45–49]. Например, в работе [11] прецизионные исследования микроструктуры композита Cu–43Cr (вес.%) после ИПД с размером зерна всего 20 нм показали образование индуцированного пересыщенного твердого раствора Cu в Cr. Несмотря на чрезвычайно низкую взаимную растворимость Cu и Cr [1], концентрация Cu в ОЦК-зернах хрома после ИПД находится в пределах 10–20 ат.%. Подобные пересыщенные твердые растворы (ПТР) в системе Cu–Cr были обнаружены в порошках, измельченных в шаровой мельнице [47; 48], или в тонких

пленках, полученных методом напыления [49]. В сплаве Cu–1Cr–0,1Zr (вес. %) [50], подвергнутом РКУП, изменения в микроструктуре проанализированы с помощью измерения термоэлектрической мощности. Этот метод очень чувствителен к количеству растворенного вещества, а также к другим дефектам, возникающим во время деформации. В результате исследования было установлено, что РКУП приводит к значительному увеличению содержания атомов Cr в твердом растворе, что приводит к росту объемной доли выделившихся частиц второй фазы при последующем старении.

Еще одна особенность материалов, полученных методами ИПД, является достижение минимального размера структурных составляющих, при достижении которого дальнейшее измельчение невозможно [51; 52]. Такая насыщенность при измельчении зерна, приписывается процессам, связанным с динамическим возвратом [53–55]. Дальнейшее измельчение структуры, а, следовательно, повышение прочности может быть достигнуто путем дополнительной деформационной обработки. Интерес к холодной прокатке в качестве дополнительной деформационной схемы связан с тем, что данный процесс является одним из основных промышленных методов формообразования заготовок и может быть использован при производстве листов и лент с наноструктурой [1]. Изменение схемы деформации при переходе от РКУП к прокатке может активизировать новые дислокационные системы скольжения или двойникования в результате изменения напряженно-деформированного состояния.

Комбинация РКУП и прокатки использовалась для различных материалов, включая медь и ее сплавы [9; 19; 21; 22; 56–58], алюминиевые сплавы [51; 59], сталь [60] и титан [61; 62]. В данных работах сообщается об увеличении прочности и усовершенствованной микроструктуре. Тем не менее, остается открытым вопрос, какой механизм (или механизмы) эволюции структуры при прокатке УМЗ материалов, полученных с помощью РКУП.

В работе [56] исследовалась эволюция микроструктуры чистой меди в трех различных плоскостях после 1–10 проходов РКУП (маршрут Bc) с последующей прокаткой со степенью обжатия до 90% ( $e=2,7$ ).

Полученные данные показали, что после 10 проходов РКУП расстояние между границами зерен и субзерен составляло 180 нм. Дополнительная холодная прокатка привела к уменьшению этого расстояния до 110 нм и трансформации практически равноосной структуры, сформированной после РКУП, в ламеллярную структуру с существенно меньшими размерами зерен (см. Рисунок 1.4).

Так же значительно увеличилась (~20%) средняя доля ВУГ. Рост доли ВУГ сопровождался динамическим возвратом, в результате которого образовались зерна, свободные от дислокаций, с высокой разориентацией ГЗ.

Аналогичные результаты получены в работе [22], где в результате деформационной обработки, включающей РКУП и ХП в меди была сформирована более однородная по всему объему образца, ламеллярная УМЗ микроструктура. Применение ХП после РКУП привело к увеличению микроискажений, повышению плотности дислокаций и уменьшению размера областей когерентного рассеяния.

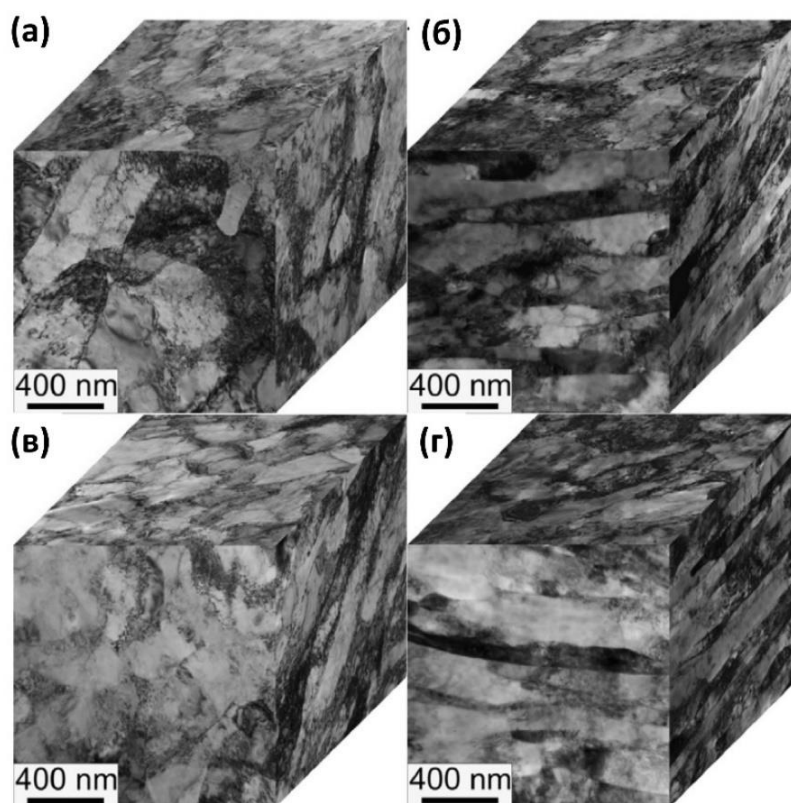


Рисунок 1.4 – Микроструктура меди, полученная РКУП (а, в) и РКУП +ХП (б, г): а, б – 4 прохода РКУП, в, г – 10 проходов РКУП [56]

Работа [21] посвящена исследованию микроструктуры, кристаллографической текстуры и распределения границ зерен в прокатанных КЗ и УМЗ образцах чистой меди. Микроструктуры и текстуры, полученные в результате прокатки УМЗ образца, были сопоставлены с результатами, полученными при аналогичной прокатке крупнозернистой меди. Для получения УМЗ микроструктуры в этой работе применялся метод РКУП с углом между каналами  $90^\circ$ . Проведено 14 проходов при комнатной температуре по маршруту С с поворотом на  $180^\circ$  вокруг продольной оси заготовки, согласно Segal (1995) [63]. Средний размер зерна в КЗ образце составил 70 мкм. УМЗ образец характеризовался почти равноосной микроструктурой со средним размером 0,2 мкм. Прокатка со степенью обжатия 83 % привела к трансформации микроструктуры из равноосной в ламелярную, характерную для текстуры прокатки. Исследования показали, что микроструктура холоднокатаной УМЗ меди намного более однородна, чем в случае холоднокатаной КЗ меди (Рисунок 1.5, а, б).

В микроструктуре прокатанных УМЗ образцов наблюдали зерна, раздробленные дислокационными границами, (Рисунок 1.5, в, г). Однако эти особенности были менее заметны, чем в обычном КЗ материале. В прокатанной УМЗ меди обнаружены полосы сдвига, но опять же, склонность к образованию полос сдвига значительно менее выражена, чем в прокатанных КЗ образцах.

Несмотря на большой объем работ, посвященных исследованию влияния ТМО, включающей РКУП и ХП, на текущий момент в литературе имеется недостаточно данных об закономерностях формирования наноструктурных состояний в ходе ХП сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr. Таким образом, данный вопрос является актуальным для дальнейшего исследования.

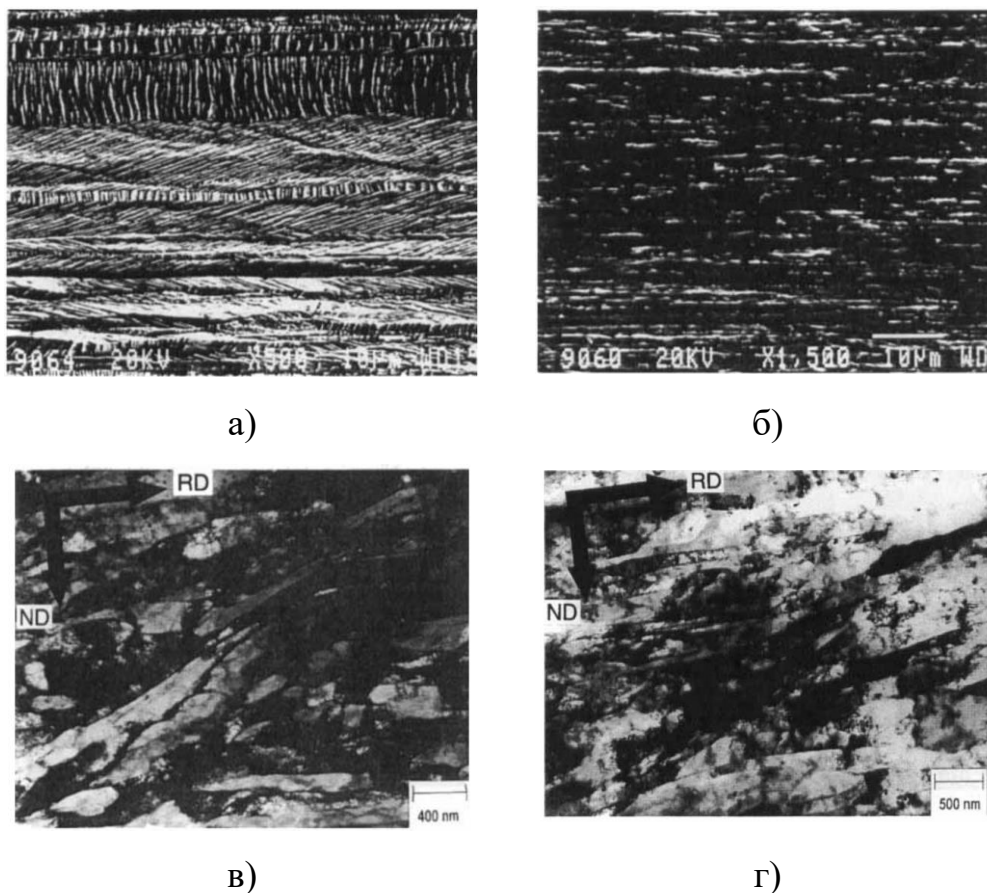


Рисунок 1.5 – Микроструктура прокатанных со степенью обжатия 83% образцов КЗ Cu (а), (в) и УМЗ Cu (б), (г) в продольном сечении, наблюдаемая с помощью РЭМ(а), (б) и ПЭМ (в), (г). На (в), (г) в микроструктурах прокатки наблюдаются полосы сдвига и дробление ультрамелких зерен дислокациями [21]

Наряду со структурными изменениями при ИПД происходит изменение фазового состава, а именно, распад пересыщенного твёрдого раствора (ПТР) [2–4; 7; 24; 25; 28; 49; 58; 64–70], как в процессе обработки ИПД, так и во время последующего старения. Распад ПТР приводит к образованию в этих материалах наноразмерных кластеров и частиц вторичных фаз, что обеспечивает увеличение прочности и электропроводности при достаточно высокой термостабильности.

К настоящему времени проведено большое количество исследований по изучению кинетики распада ПТР с выделением Cr- и Zr- содержащих частиц вторых фаз в сплавах Cu-Cr и Cu-Cr-Zr.

Ранние работы [28; 71; 72] посвящены исследованию кристаллографической структуры и нахождению ориентационных соотношений между второй фазой и медной ГЦК матрицей методом ПЭМ. Предположено, что равновесная кристаллографическая структура частиц, обогащённых хромом, представляет собой объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру, однако в работе [71] показали, что на ранней стадии старения они демонстрируют метастабильную ГЦК-структуру. Применение ПЭМ высокого разрешения позволило авторам работы [73] более подробно исследовать морфологию, кристаллографию и ориентационные соотношения Cr-содержащих частиц второй фазы. Ими были обнаружены два типа хромовых частиц с разным контрастом. Оба типа частиц имели ОЦК структуру даже на ранней стадии старения. Также авторы продемонстрировали, что данные частицы имеют два типа ориентационных соотношений (ОС) (известные как ОС Нишиямы-Вассермана (Н-В) и ОС Курдюмова-Сакса (К-С)), но при более длительном времени старения частицы, демонстрирующие ОС К-С, растут за счет частиц, имеющих ОС Н-В. В любом случае присутствие хромовых частиц вызывает сильные локальные искажения медной матрицы, что приводит к сложным контрастам на изображениях ПЭМ. Это сильно усложняет оценку плотности распределения, морфологии и размеров хромовых частиц. Некоторые авторы описывают сферическую [68] форму частиц, в то время как другие описывают эллипсоидную [68; 73], пластинчатую [68; 72], стержневидную [28; 71; 72] форму частиц. В работах [68; 74] для анализа Cr-содержащих выделений авторы использовали атомно-зондовую томографию. Этот метод позволил предоставить достоверную информацию о размере, форме, составе и плотности хромовых частиц. В работе [68] наблюдали три вида хромовых частиц: сферические (ГЦК), эллипсоидные (ОЦК) и стержневидные (ОЦК) (Рисунок 1.6).

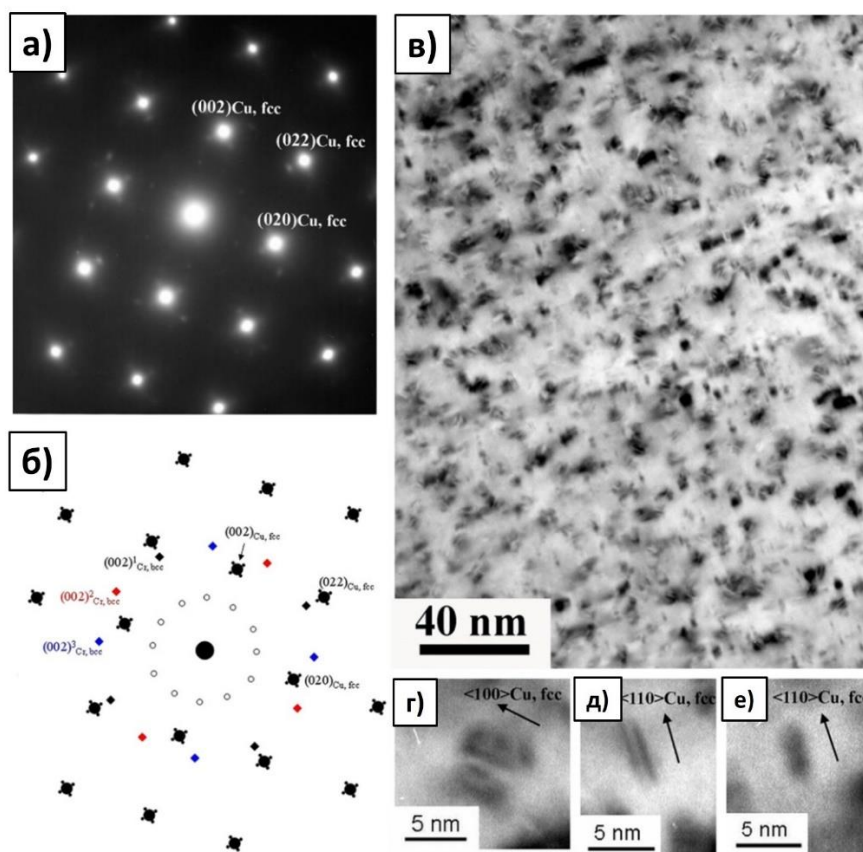


Рисунок 1.6 – Тонкая структура сплава Cu-1Cr-0,1Zr, состаренного при 440°C в течение 10 часов, с частицами Cr (ПЭМ): дифракционная картина (а); индексация полной дифракционной картины (б); контраст, соответствующий трем видам выделений, (г – е) [68]

Можно выделить следующие стадии распада пересыщенного твердого раствора (ПТР) и представить следующим образом ПТР → зоны Гинье-Престона (фаза, богатая ГЦК Cr) → фаза ГЦК Cr → фаза ОЦК Cr [28; 64; 70; 75]. Зоны Гинье-Престона или зоны, обогащённые Cr с ГЦК структурой, образуются на начальных стадиях старения. По мере увеличения времени старения наблюдается упорядочение, в результате которого когерентные частицы, обогащённые хромом с ГЦК структурой, трансформируются в частицы, обогащённые хромом с ОЦК структурой. Дальнейшее увеличение времени старения приводит к укрупнению частиц, обогащённых хромом, с ОЦК структурой.

В сплавах системы Cu-Cr-Zr наблюдали частицы двух фаз: частицы хрома и соединение  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  [1; 64; 76]. В более сложных сплавах также наблюдали другие



фазы, такие как  $\text{Cu}_4\text{Zr}$  или  $\text{CrCu}_2\text{Zr}$  [77–80]. В [64] показано, что атомы Zr сначала образуют кластеры, которые по мере увеличения времени старения трансформируются в стабильную фазу  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  (Рисунок 1.7). Добавление Zr способствует уменьшению размера выделившихся хромовых частиц [1; 4]. Это обусловлено снижением диффузионной подвижности атомов хрома в медной матрице, вызванным присутствием атомов циркония в твердом растворе.

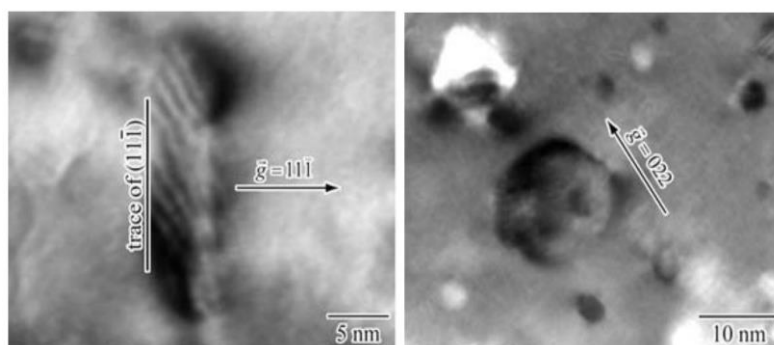


Рисунок 1.7 – Светлопольное изображение частицы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ . ПЭМ [76]

Однако, следует отметить, что в системах на основе Cu могут проявляться очень разные сценарии распада ПТР на ранней стадии в зависимости от растворенного легирующего элемента [81].

## 1.2 Функциональные свойства дисперсионно-твердеющих медных сплавов

Уникальное сочетание свойств дисперсионно-твердеющих медных сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr делает их перспективными для производства проводящих контактов, коллекторных шин, контактных жил для токопроводов и других электротехнических изделий, работающих в условиях повышенных механических нагрузок. Применение этих сплавов открывает новые возможности в разработке высоконадежных и долговечных электротехнических изделий. Для обеспечения высокой производительности и бесперебойной работы оборудования изделия

должны обладать высокими прочностью, сопротивляемостью износу при трении и электропроводностью, позволяющей пропускать электрический ток без чрезмерного нагрева изделия. Вышеперечисленные свойства проводников находятся в сложной взаимосвязи с их микроструктурой. С одной стороны, методы пластической деформации, приводящие к измельчению зерен и увеличению плотности дефектов кристаллической решетки, существенно повышают прочностные свойства. С другой стороны, эти структурные изменения отрицательно влияют на электропроводность, поскольку проводящие электроны рассеиваются на растворенных атомах, дефектах кристалла и электропроводность снижается. Таким образом, параметры микроструктуры могут оказывать диаметрально противоположное влияние на такие структурно-чувствительные свойства как прочность и электропроводность. Следовательно, контроль микроструктуры является ключевым моментом для получения оптимальной комбинации конструкционных и функциональных свойств.

Традиционно управление структурными параметрами и, соответственно, свойствами осуществляется за счет использования методов ТМО, включающей различные режимы отжига, старения и холодной деформации.

Деформация, осуществляемая традиционными способами, такими как ХП, также приводит к сильному измельчению микроструктуры. Однако полученная в результате ХП микроструктура характеризуется ячеистой, субзеренной, дислокационной структурой с малоугловыми разориентировками [5; 82]. В результате ХП со степенью обжатия 95% в сплаве Cu-0,98Cr-0,057Zr было достигнуто временное сопротивление 590 МПа (Рисунок 1.8, а). При этом относительное удлинение составило 6% [5].

При последующем старении наблюдался дополнительный прирост прочности до 660 МПа за счет дисперсионного упрочнения и выделения вторичных фаз Cr и Cu<sub>5</sub>Zr. Тем не менее, относительное удлинение осталось на относительно низком уровне — всего 8% (Рисунок 1.8, б).

В работе [26] изучали влияние условий прокатки на микроструктуру и свойства сплава Cu-0,5Cr. Деформация проводилась при двух температурных

режимах: комнатной температуре и температуре жидкого азота, со степенью обжатия 80%. Оптимальные механические свойства были достигнуты после прокатки при температуре жидкого азота и последующем старении при 450 °С в течение 120 минут. В частности, предел прочности составил — 531 МПа, предел текучести — 486 МПа, при относительном удлинении 13%. Более высокие свойства, достигнутые после прокатки при температуре жидкого азота, объясняются значительно более высокой плотностью дислокаций, что обеспечивается подавлением динамического восстановления, и наличием более мелких, равномерно распределённых частиц Cr по сравнению с прокаткой при комнатной температуре.

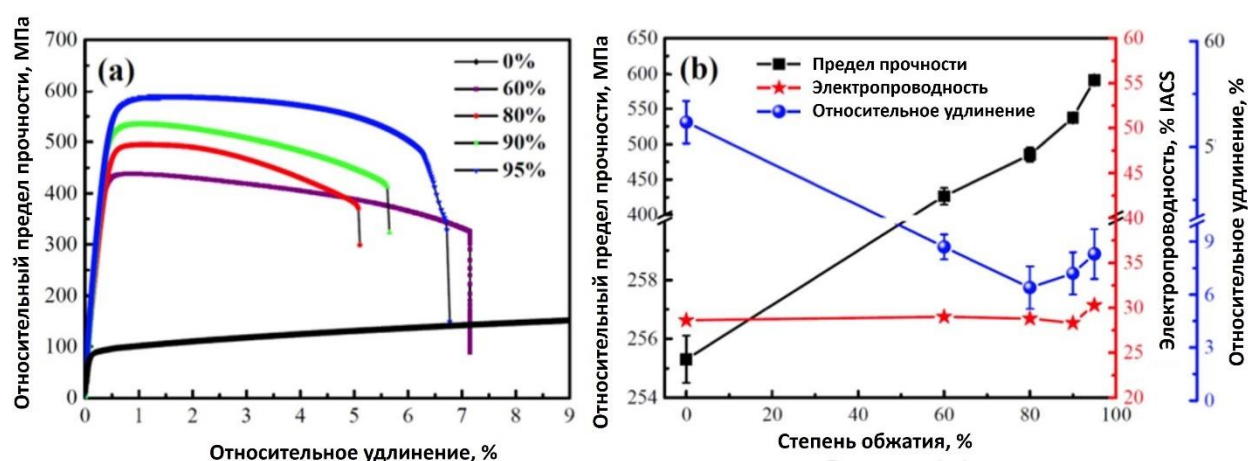


Рисунок 1.8 – Инженерные кривые напряжение–деформация сплава Cu-Cr-Zr, подвергнутого прокатке с различными степенями обжатия (а); зависимость механических свойств и электропроводности от степени обжатия ХП (б) [5]

Недостатком листовых полуфабрикатов, полученных с использованием холодной прокатки крупнозернистых материалов, является значительное снижение пластичности, неоднородная микроструктура [22] и текстура, обуславливающая анизотропию и неоднородность механических свойств.

На сегодняшний день металлофизики разработали различные методы измельчения зерен. Наиболее эффективными из них являются методы интенсивной пластической деформации и разнообразные ее варианты: равноканальное угловое

прессования [6; 13; 22; 25; 35; 37; 44; 57; 67; 83–87] и его различные модификации [88–90], кручение под высоким давлением [14; 15; 54; 91–93], различные варианты трибологических процессов, например, трение с перемешиванием [67; 94–97], комбинированные методы и другие [98–100]. Методы ИПД позволяют достичь значительных уровней пластической деформаций при относительно низких температурах в условиях высоких приложенных давлений [34; 35; 37; 38].

На практике метод РКУП привлекателен тем, что обладает наибольшим потенциалом для получения образцов относительно больших размеров [37], и деформация практически не ограничена из-за неизменной геометрии и формы образца. Суть РКУП заключается в многократном продавливании заготовки через систему сопряженных каналов постоянного поперечного сечения. Угол пересечения деформационных каналов является ключевым параметром, определяющим степень накопленной деформации в материале. Наибольшая степень деформации за один проход, порядка  $\sim 1$ , достигается при угле пересечения каналов  $90^\circ$ . Существенное преимущество РКУП заключается в его способности управлять микроструктурными характеристиками, такими как размер и морфология зерен, а также характер границ зерен. Это позволяет влиять на формирование микроструктуры и физико-механические свойства за счет применения различных маршрутов и числа проходов.

В работах [25; 101; 102] уделялось внимание исследованию влияния маршрута РКУП на механические свойства. В работе [102] исследовано влияние траектории деформации при РКУП на измельчение зерна и структурные особенности сплава Cu-0,36Cr. Рассматриваются такие аспекты, как форма и размеры зерен, предпочтительная кристаллографическая ориентация, а также распределение границ зерен в зависимости от угла разориентации. Для исследований были выбраны схемы обработки с монотонной (А) и изменяющейся (СА и АСА) траекторией деформации. При маршруте А ориентация заготовки оставалась неизменной после каждого прохода. При маршруте С после каждого прохода заготовка поворачивалась вокруг своей оси на  $180^\circ$  [37; 63]. Показано, что выбранные в настоящем исследовании маршруты деформирования оказывают

значительное влияние на микроструктурные различия в морфологии и текстуре зерен (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Структурные характеристики сплава Cu-0,35Cr [102]

Схема деформации	Старение Т °С	Средний размер зерна, d (нм)			Доля ВУГ(>15 °)			Максимальная прочность текстурных компонентов		
		ПрН	ПН	НН	ПрН	ПН	НН	(111)	(100)	(110)
СА	375	0,42± 0,16	0,42± 0,11	0,45± 0,16	0,52	0,54	0,48	3,1	3,2	3,7
АСА	400	0,47± 0,16	0,50± 0,16	0,51± 0,16	0,52	0,63	0,51	4,0	3,2	5,5
АВА	400	0,47± 0,17	0,5± 0,17	0,52± 0,17	0,67	0,71	0,66	4,3	5,5	6,2
А	400	0,38± 0,17	0,41± 0,17	0,42± 0,17	0,67	0,75	0,44	4,3	5,3	7,0

Однако маршрут деформации и, следовательно, форма и текстура зерна оказывают определенное влияние на пластичность и локализацию деформации, но лишь незначительно влияют на прочность при растяжении. При этом пластичность  $\delta$  меняется в противоположную сторону по сравнению с прочностью (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Механические свойства УМЗ сплава Cu-0,36Cr [102]

Схема деформации	HV	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$
СА	165	455	470	0,21
АСА	165	440	460	0,22
А/В/А	157	440	460	0,22
А	151	410	425	0,24

В работе [25] было исследовано влияние на микроструктуру и свойства сплава Cu-0,4Cr-0,15Zr таких маршрутов РКУП, как (А, В<sub>с</sub>, Е). При маршруте В<sub>с</sub>, заготовка после каждого прохода поворачивалась относительно продольной оси на угол 90° против часовой стрелки. Маршрут Е состоял из последовательных поворотов на 90° и 180° [103]. Авторы продемонстрировали существенное влияние выбранного маршрута РКУП на механические свойства материала. Значения временного сопротивления после 8 проходов РКУП по маршрутам А, В<sub>с</sub>, Е достигают 591 МПа, 661 МПа и 551 МПа, соответственно. При этом относительное удлинение снизилось с 51% до 11% для маршрута А, до 14% для маршрута В<sub>с</sub> и до 13% для маршрута Е. Значительное упрочнение материала авторы объяснили вкладами зернограницного и дислокационного упрочнения. Среди всех применяемых маршрутов маршрут В<sub>с</sub> оказался наилучшим для достижения наименьшего размера зерна, а также максимальной твердости и прочности (Рисунок 1.9). Тем не менее значение электропроводности оставался крайне низким – 33% IACS, что неприемлемо для технологического применения. Последующее старение УМЗ образцов, подвергнутых РКУП, привело к увеличению твердости и прочности сплава Cu–Cr–Zr до 630 МПа, 688 МПа и 569 МПа для маршрутов А, В<sub>с</sub>, Е, соответственно (Рисунок 1.9). При этом повысилась электропроводность до уровня, сопоставимого с электропроводностью состаренного крупнозернистого сплава. Удовлетворительная электропроводность на уровне 71% IACS была достигнута без значительной потери прочности после старения УМЗ сплава, обработанного по маршруту В<sub>с</sub>, при температуре 425 °С в течение 240 минут. Авторы связывают повышение электропроводности с обеднением матрицы легирующими элементами и прочности с эффектом дисперсионного упрочнения.

Дополнительная деформационная обработка может привести к дальнейшему измельчению микроструктуры материала, что, в свою очередь, повышает его прочностные свойства. Прокатка является наиболее значимым методом деформации, так как позволяет получить листовые заготовки с повышенными прочностными свойствами.

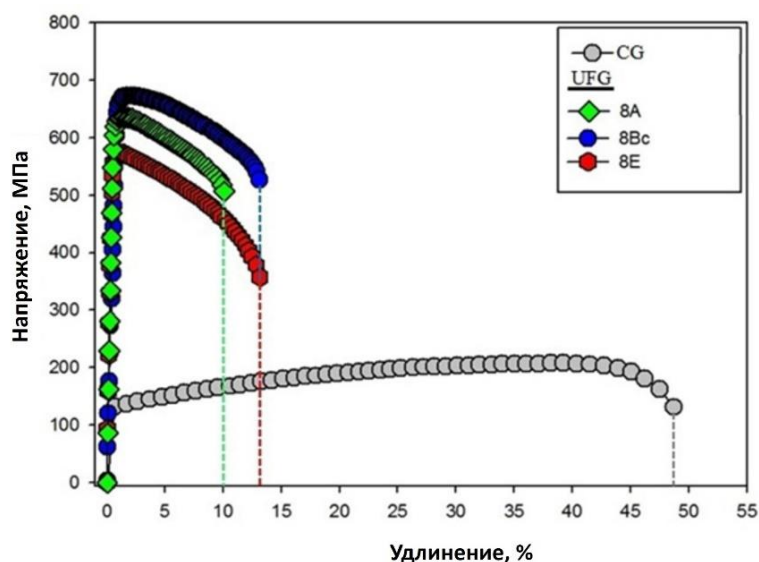


Рисунок 1.9 – Инженерные деформационные кривые для сплава Cu-0,8Cr-0,08Zr, подвергнутого РКУП и старению [25]

Авторы [22; 56] продемонстрировали, что использование ТМО, включающей РКУП и ХП, приводит к последующему уменьшению размера зерен в меди по сравнению с РКУП. Это, в свою очередь, способствует увеличению временного сопротивления материала более чем на 100 МПа. В работе [19] изучались структура и свойства медного сплава Cu-0,096Cr-0,07Zr, подвергнутого ТМО по схеме: закалка (920°C, 1 час) с последующим старением при 500°C в течение 4 часов. После чего проводили РКУП-Конформ по маршруту А. Было проведено 1, 4 и 8 проходов РКУП-Конформ, что соответствовало эквивалентной деформации 0,8, 3,2, 6,4. После образцы были подвергнуты дополнительной деформации – холодной прокатке с суммарной степенью деформации от 0,6 до 4. В результате такой ТМО средний размер зерна уменьшился до 160 нм, доли ВУГ увеличилась ( $\approx 75\%$ ). Показано, что такие изменения в микроструктуре при ТМО сопровождались значительным упрочнением. Временное сопротивление увеличилось до 550 МПа после восьми проходов РКУП и последующей холодной прокатки до суммарной степени деформации  $\sim 4$ . При этом упрочнение не сопровождалось заметным снижением пластичности во время холодной прокатки и стабилизировалось на уровне 10%.

В работе [104] исследовался сплав Cu-0,1Zr, изготовленный с использованием комбинации РКУП (маршрут В<sub>с</sub>) и последующей ХП при температуре жидкого азота. Такая комбинированная деформационная обработка позволила монотонно уменьшить расстояние между границами ламелей до 45 нм и одновременно увеличить предел текучести до 626 МПа. Последующий отжиг при температуре до 673 К вызвал процессы возврата и огрубления микроструктуры. При этом предел текучести уменьшился до уровня, сопоставимого с уровнем, характерным ультрамелкозернистой меди. Термическую стабильность в основном объясняли низкой подвижностью границ зерен и релаксацией неравновесных границ зерен, чему способствовали сегрегации атомов Zr, обнаруженные на границах зерен.

В Таблице 1.3 показаны свойства меди и медных сплавов, достигнутые путем различных способов обработки.

Таблица 1.3 – Сравнение свойств для меди и медных сплавов, полученных различными способами обработки

Сплав, (вес.%)	Методы обработки	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon$ , %	Электр опрово дность, % IACS	Ссылки
Cu-0,42Cr	ХП80 +ТО(480°C 15 мин)	137,1	456,7	15,5	85,1	[105]
Cu-1Cr	ХП +ТО(400°C 90 мин)	-	433,9	-	85,5	[106]
Cu-0,36Cr	РКУП8(СА)	165	470	-	-	[102]
Cu-0,4Cr- 0,15Zr	РКУП8 +ТО(425°C 4ч)	-	680	14	71	[25]



Продолжение Таблицы 1.3

Сплав, (вес.%)	Методы обработки	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon$ , %	Электр опрово дность, % IACS	Ссылки
Cu-1Cr-0,1Zr	РКУП12 +ТО(450°C 1ч)	-	563	9	-	[24]
Cu-0,87Cr- 0,06Zr	РКУП12(200°C)	-	550	14,5	-	[10]
Cu	РКУП10+ХП90	-	485	13,8	-	[56]
Cu	РКУП4+ХП55	145	-	-	-	[22]
Cu-1,1Cr- 0,04Zr	РКУП4 +ХП50(77К) +ТО(430°C 30мин)	220	-	-	-	[17]
Cu-0,096Cr- 0,07Zr	ТО(500°C 4ч) +РКУП-К8 +ХП96	-	550	9	-	[19]
Cu-0,1Zr	РКУП12 +ХП90(77К)	174,2	690	2,3	-	[104]

### 1.3 Вклад структурных параметров в прочностные свойства и электропроводность дисперсионно-твердеющих медных сплавов

Для дисперсионно-твердеющих сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr наиболее важными свойствами являются прочность и электропроводность. Поэтому достижение рационального сочетания прочности и электропроводности является актуальной задачей.

Повышение прочности медных сплавов может быть обеспечено за счёт четырёх основных механизмов упрочнения: дислокационного, зернограницного, твердорастворного и дисперсионного.

*Твердорастворное упрочнение.*

Механизм твердорастворного упрочнения реализуется посредством растворения атомов легирующего элемента в кристаллической решетке основного металла. Этот процесс приводит не только к искажению решетки, но и к взаимодействию атомов основного элемента с легирующими атомами, в результате формируется твердый раствор замещения или внедрения. Наиболее сильное искажение решетки наблюдается при образования твердых растворов замещения, обусловленного значительной разницей в атомных радиусах элементов. Как правило, при добавлении легирующего элемента не наблюдается значительного повышения плотности дислокаций. Однако, оно способствует уменьшению энергии дефекта упаковки, что, в свою очередь, приводит к затруднению поперечного скольжения и развитию двойникования. Это значительно повышает прочность материалов [107].

Взаимодействие дислокаций с растворенными атомами приводит к упрочнению. Следует различать два типа взаимодействия, обусловленные: 1) блокировкой дислокаций атмосферами из атомов растворенных элементов; 2) повышением сил трения, т. е. легирование увеличивает сопротивление движению дислокаций из-за взаимодействия растворенных атомов с дислокациями [108–110].

Разнообразие механизмов твердорастворного упрочнения существенно усложняет точное количественное описание этих процессов. В рамках модели Флейшера упрочнение, связанное с взаимодействием дислокаций и растворённых атомов, описывается функцией, зависящей от атомной концентрации растворённого элемента и от гибкости дислокационной линии:

$$\Delta\sigma_{SS} = \frac{MG\varepsilon^{3/2}c^{1/2}}{760}, \quad (1.1)$$

где  $M$  – ориентационный множитель, для ГЦК кристаллов,  $M = 3,08$

$G$  – модуль сдвига матрицы,

$\varepsilon$  – параметр размерного несоответствия,

$c$  – концентрация растворенного элемента.

Растворимость Cr в медной матрице при 1000 °С составляет 0,4 вес.%, Zr – 0,1 вес.% [1]. В целом эффект от твердорастворного упрочнения в сплавах невелик [111–113]. Поэтому его можно считать неэффективным.

*Зернограничное упрочнение.*

Границы зерен являются непреодолимым барьером на пути движущихся дислокаций. При нагружении движение дислокаций начинается в наиболее благоприятно ориентированных плоскостях внутри зерна. Однако оно не может продолжаться в соседнем зерне через границу, поскольку там отсутствует продолжение той плоскости, по которой происходило скольжение. Таким образом границы зерен являются препятствием движению дислокаций и должны вносить дополнительный вклад в упрочнение. Уменьшение размера зерна в материале приводит к увеличению протяженности границ, что, в свою очередь, обуславливает повышение упрочнения. Таким образом, размер зерна является важным микроструктурным параметром, который существенно влияет на механические свойства материалов. Экспериментально установлена зависимость предела текучести от размера зерна, которая выражается в виде соотношения Холла-Петча [109; 110]:

$$\Delta\sigma_{GB} = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.2)$$

где  $\sigma_0$  – упрочнение, связанное с трением в кристаллической решетке или напряжение Пайерлса-Набарро,

$k$  – коэффициент зернограничного упрочнения, характеризующий материал и состояние границ,

$d$  – размер зерна.

Вклад зернограничного упрочнения в сплаве Cu-Cr-Zr-Nb с размером зерна 9,2 мкм составил 234 МПа [65].

### *Деформационное упрочнение.*

Деформационное упрочнение обусловлено непрерывным повышением плотности дислокаций при пластической деформации. Дислокации, проходя через случайно распределенные и неподвижные дислокации, испытывают сопротивление. Это сопротивление можно рассматривать с двух сторон: с одной стороны, оно связано с упругим торможением, возникающим из-за упругого поля, создаваемого ансамблем дислокаций. С другой стороны, торможение обусловлено взаимодействием между самими дислокациями.

Благодаря упругому взаимодействию и реакциям между дислокациями, они не остаются в хаотичном состоянии, а формируют разнообразные субструктуры. Сопротивление движению дислокаций различается в зависимости от того, находятся ли они в хаотическом или упорядоченном расположении. Это сопротивление можно классифицировать на два типа: дислокационное упрочнение и субструктурное упрочнение. В первом случае упрочнение определяется плотностью дислокаций, а во втором — параметрами образованной субструктуры.

Следовательно совместный вклад дислокационного и субструктурного упрочнений, может быть описан соотношением, предложенным Тейлором [110; 114]:

$$\Delta\sigma_{dis} = kd^{-\frac{1}{2}} + \alpha MGb\sqrt{\rho_{\perp}}, \quad (1.3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент, зависящий от характера взаимодействия дислокаций при деформационном упрочнении.

В процессе пластической деформации наблюдается постоянное увеличение плотности дислокаций, при этом субструктуры изменяются в соответствии с определёнными закономерностями. Формирование новых дислокационных структур, включая границы ячеек, субграницы микрополосной структуры и различные фрагменты, может приводить как к увеличению, так и к снижению плотности дислокаций. В связи с этим, оценка вклада дислокационной составляющей в сопротивление деформации остаётся достаточно приблизительной.

### *Дисперсионное упрочнение.*

Дисперсионное упрочнение привлекает значительное внимание благодаря своей способности существенно изменять механические свойства и электропроводность медных сплавов. Этот процесс включает формирование частиц вторых фаз в матрице основного металла или сплава. В дисперсионно-твердеющих сплавах цветных металлов такие частицы возникают в результате распада пересыщенных твердых растворов, что может оказать значительное влияние на деформационные характеристики и, в частности, на механизмы разрушения сплавов.

В ходе дисперсионного упрочнения происходят два процесса: 1) распад пересыщенного твердого раствора, что приводит к снижению вклада твердорастворного упрочнения, и 2) выделение частиц вторых фаз, способствующих повышению прочности материала. Эффективность этого упрочнения будет зависеть от соотношения между этими процессами.

В зависимости от стадии распада пересыщенного твердого раствора границы между решёткой второй фазы и матрицей могут быть когерентными, полукogerентными или неcoгерентными. В любом случае, не зависимо от характера границы, частицы создают препятствия для движения дислокаций.

Когерентные выделения образуются на ранних стадиях распада ПТР. Упрочнение сплава, вызванное такими выделениями, можно описать механизмом Мотта–Набарро [115]. Этот механизм применим и для предвыделений, подобных зонам Гинье–Престона. Согласно механизму Мотта–Набарро, когерентные выделения создают вокруг себя поля упругих напряжений, препятствующие движению дислокаций. Величина упрочнения в этом случае зависит от количества выделившейся фазы и степени несоответствия с материалом матрицы. Вклад в упрочнение от когерентных частиц можно выразить следующим образом [10; 64]:

$$\sigma_{\text{ког}} = 2,6MG\varepsilon^{3/2} \left( \frac{rf_{\text{ч}}}{0,5b} \right)^{0.5}, \quad (1.4)$$

где  $\varepsilon$  – параметр размерного несоответствия,

$r$  – радиус частицы,

$f_v$  – объемная доля частиц,

$b$  – вектор Бюргерса.

Если расстояние между выделениями порядка  $100 \text{ \AA}$ , то приложенное напряжение не может изгибать дислокации до радиуса кривизны, сравнимого с расстоянием между частицами, и дислокации должны перерезать частицы [116]. Данный механизм реализуется для когерентных выделений.

В этом процессе приложенное напряжение должно преодолеть несколько эффектов взаимодействия дислокации с перерезаемой частицей. К таким эффектам относятся: 1) образование на поверхности раздела дислокации несоответствия, 2) появление дополнительной поверхности раздела «матрица – выделение», 3) появление сегмента дислокации. Значимость каждого из эффектов взаимодействия зависит от типа частиц, их размера, ориентационного соотношения с матрицей. Для описания этих процессов эффективно используется уравнение Герольда и Хабекона, которое позволяет количественно оценить влияние указанных факторов:

$$\Delta\sigma_{DS} = 4,2 \sqrt{G_M b^2 / T} G_M \varepsilon^{\frac{3}{2}} \left( \frac{rf}{b_M} \right)^{0,5}, \quad (1.5)$$

где  $T$  – линейное натяжение дислокации.

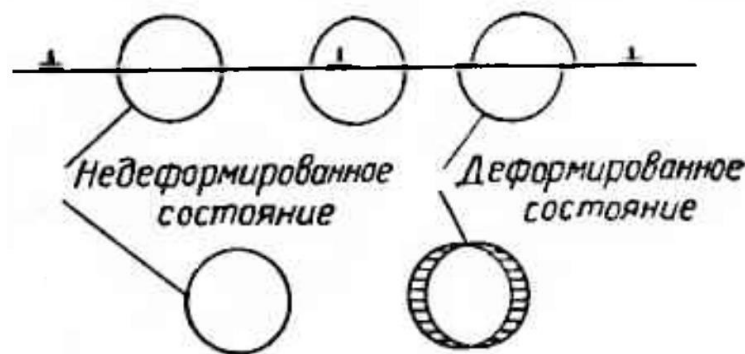


Рисунок 1.10 – Схема взаимодействия движущейся дислокации с частицами, иллюстрирующая процесс их перерезания и увеличение поверхности раздела между матрицей и частицей [116]

На Рисунке 1.10 показана схема взаимодействия частицы с дислокацией. При прохождении дислокации через частицу верхняя и нижняя области частицы смещаются относительно друг друга. Это приводит к увеличению поверхности раздела «матрица – частица». На этой поверхности могут генерироваться новые дислокации.

Взаимодействие дислокаций с крупными и прочными частицами, характеризующимися некогерентными границами, реализуется по механизму огибания. Такие частицы непроницаемы для дислокаций. Дислокационные линии выгибаются в виде полуокружности между частицами, оставляя вокруг них концентрические дислокационные петли, как показано на Рисунке 1.11. Такой механизм взаимодействия дислокаций с выделениями описывается в рамках теории Орована, которая позволяет количественно оценить влияние крупных и прочных частиц на прочностные характеристики материала.

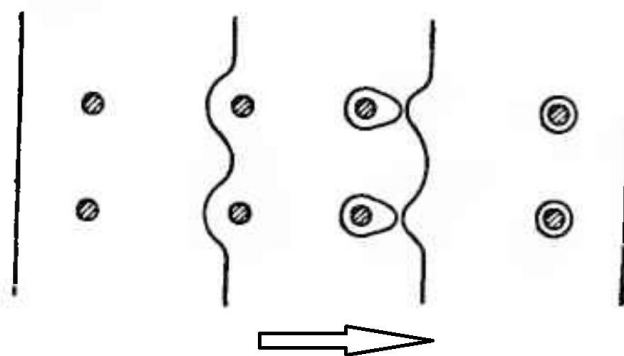


Рисунок 1.11 – Схема взаимодействия движущейся дислокации с частицами, иллюстрирующая процесс их огибания по механизму Орована [116]

Упрочнение в этом случае определяется следующим образом:

$$\Delta\sigma_{Or} = QM \frac{Gb}{2\pi(L-d)} \Phi \ln\left(\frac{L-d}{4b}\right), \quad (1.6)$$

где  $Q$  – параметр, учитывающий неравномерность распределения частиц в матрице, равный 0,81–0,85,

$\Phi$  – параметр, учитывающий вид дислокаций,  $\Phi=1$  для винтовой дислокации,  $\Phi = (1 - \vartheta)^{-1}$  – для краевой дислокации,  $\Phi = 0,5(1 + \frac{1}{1-\vartheta})$  – для смешанной дислокации,

$L$  – среднее расстояние между частицами,

$d$  – средний размер частиц.

В настоящее время существует множество исследований, подтверждающих целесообразность использования механизма Орована для количественной оценки дисперсионного упрочнения медных сплавов [27; 64; 65; 111; 112; 117].

Для описания зависимости предела текучести от характеристик микроструктуры металлов и сплавов можно использовать следующее выражение:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{dis} + \Delta\sigma_{GB} + \Delta\sigma_{Or}, \quad (1.7)$$

$\sigma_0$  – упрочнение, связанное трением в кристаллической решетке,

$\Delta\sigma_{ss}$  – прирост предела текучести за счет твердорастворного упрочнения,

$\Delta\sigma_{dis}$  – прирост предела текучести за счет дислокационного (деформационного) упрочнения,

$\Delta\sigma_{GB}$  – зернограничное упрочнение, связанное с уменьшением размера зерна,

$\Delta\sigma_{Or}$  – прирост предела текучести за счет дисперсионного упрочнения.

Электропроводность и обратная ей величина – удельное электрическое сопротивление являются важнейшими характеристиками, применяемых в электротехнике, и являются объектом многочисленных научных исследований. Сплавы Cu-Cr и Cu-Cr-Zr, используемые в электротехнике, должны обладать максимально высокой электропроводностью. Так, для электродов контактной сварки минимально допустимый уровень электропроводности составляет 70% IACS.

Электропроводность металлов определяется движением свободных электронов под воздействием электрического поля. При своем движении электроны испытывают сопротивление, вызываемое тепловыми колебаниями решетки (фононами) и ее дефектами. Согласно правилу Маттисена [118] общее сопротивление может быть результатом аддитивного сложения двух компонент:



$$\rho = \rho_T + \rho_D,$$

где  $\rho_T$  – часть, зависящая от температуры, обусловленная рассеянием на фононах;

$\rho_D$  – часть, независящая от температуры, связанная с дефектами и примесями.

Любое воздействие на металл, приводящее к увеличению числа дефектов кристаллического строения (нарушению периодичности решетки), способствует увеличению электрического сопротивления [115]. Это связано с тем, что дефекты приводят к рассеянию электронов, снижая длину свободного пробега, которая в чистой меди согласно литературным данным [1; 119] составляет 40 нм.

При исследовании сплавов систем Cu-Cr-Zr и Cu-Ag-Cr было установлено, что концентрация растворенных легирующих элементов в медной матрице оказывает основное влияние на электросопротивление сплавов. Зернограничный и дислокационный вклады не оказывают значительного влияния [111; 112; 117].

Электропроводность является не только важным функциональным свойством, но и характеристикой, отражающей особенности микроструктуры материала. Она широко используется для оценки дефектности в микроструктуры, концентрационных зависимостей и фазовых превращений, включая оценку степени распада ПТР. Правило Маттисена предполагает наличие линейной зависимости между текущей электропроводностью IACS и долей распада твердого раствора  $f$ , которая может быть выражена следующим образом [79; 85; 120–122]:

$$f = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}, \quad (1.8)$$

где  $\sigma_i$  – проводимость после старения в течение времени  $t$ ,

$\sigma_0$ ,  $\sigma_\infty$  – проводимость до и после протекания фазового превращения.

Таким образом, по результатам измерений электрической проводимости, возможно оценить объемную долю выделившихся наночастиц вторых фаз. Такой подход представляется интересным, поскольку традиционные методы затруднены в точной оценке объемной доли наночастиц, которые сложно выявить традиционными способами.

## 1.4 Постановка задачи исследования

К настоящему времени показано, что формирование наноструктурного состояния методом равноканального углового прессования позволяет значительно повысить прочность медных сплавов без значительного снижения электропроводности. Однако, для изготовления современных металлических материалов в виде листовых заготовок с улучшенными характеристиками и широкими возможностями промышленного применения необходимо использование ТМО, включающей РКУП, ХП и старение. Ввиду недостатка подробных сведений об особенностях эволюции наноструктурных состояний сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr и их связи с прочностью и электропроводностью, формируемыми в результате упомянутой ТМО, проведение систематических исследований по обозначенной теме является актуальным, имеющим значение для развития нанотехнологий и объемных наноматериалов. Кроме того, актуальной задачей является определение режимов получения тонких наноструктурных лент из электротехнических сплавов на примере сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr (вес.%).

### **Цель диссертационной работы.**

Установить влияние термомеханической обработки, включающей равноканальное угловое прессование, холодную прокатку и старение, на закономерности формирования наноструктурного состояния и изменение прочности, пластичности и электропроводности в дисперсионно-твердеющих медных сплавах систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr.

### **Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Установить закономерности формирования наноструктурных состояний в дисперсионно-твердеющих медных сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr в процессе ТМО, включающей РКУП, ХП и старение.
2. Разработать феноменологическую модель формирования наноструктуры в процессе холодной прокатки в зависимости от степени

деформации и последующего старения крупнозернистого и наноструктурного состояний дисперсионно-твердеющих медных сплавов.

3. Определить механические характеристики и электропроводность наноструктурных медных сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr, полученных ТМО, включающей РКУП, ХП и старение.

4. Установить взаимосвязь между параметрами микроструктуры и рациональным сочетанием прочности, пластичности и электропроводности холоднокатаных наноструктурных сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Настоящая глава посвящена описанию материалов, являющихся объектами исследования данной работы. Описаны используемые методики деформации, а также режимы их реализации. Особое внимание уделено описанию экспериментальных методик исследования структуры, механических и электрических свойств.

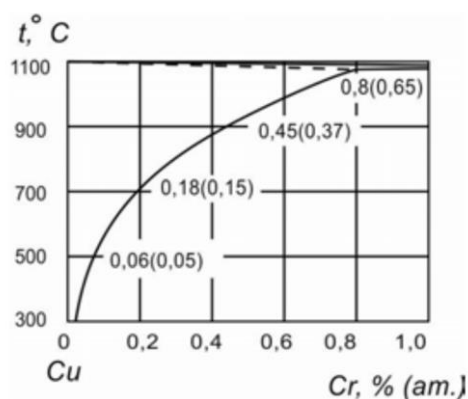
### 2.1 Материалы исследования

В данной работе в качестве материалов исследования были выбраны медные сплавы систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr. В Таблице 2.1. приведен химический состав исследуемых сплавов.

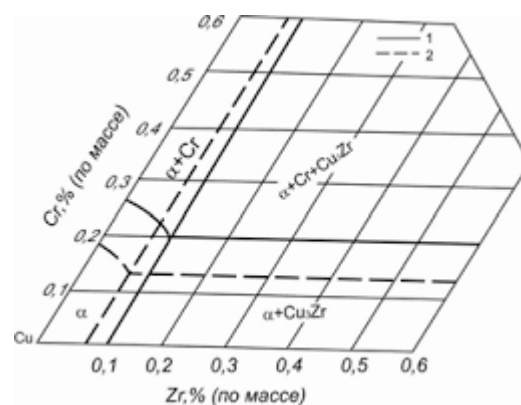
Таблица 2.1 – Химический состав исследуемых материалов, вес. %

Материал	Cu	Cr	Zr	Fe	Si
Cu-0,5Cr	Основа	0,46	0,007	0,06	-
Cu-0,5Cr-0,2Zr		0,52	0,19	0,36	0,05

Сплавы этих систем относятся к классу дисперсионно-твердеющих материалов, для которых характерно выделение мелкодисперсных частиц вторых фаз при распаде пересыщенного твёрдого раствора при термической обработке. На Рисунке 2.1 приведены диаграммы состояния системы Cu-Cr и изотермическое сечение тройной диаграммы Cu-Cr-Zr.



а)



б)

Рисунок 2.1 – Диаграммы состояния:

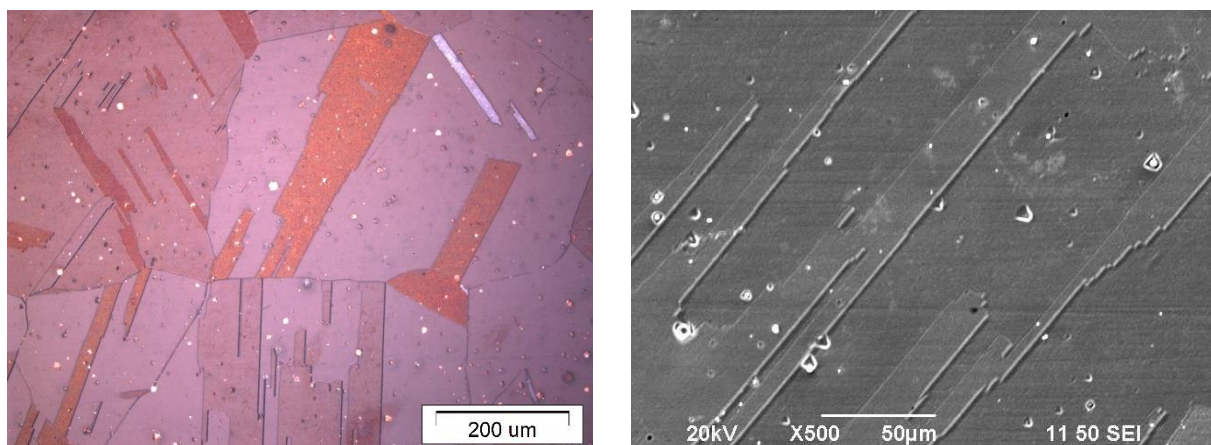
а) системы Cu-Cr [123];

б) изотермическое сечение системы Cu-Cr-Zr при температуре 1223К [66]

Особенностью системы Cu-Cr является расширение области  $\alpha$ -твердого раствора растворенного элемента (Cr) в меди с повышением температуры. Это необходимое условие для получения пересыщенного твердого раствора при закалке и эффекте его распада при старении.

В качестве исходного состояния выбранных сплавов принималось состояние пересыщенного твердого раствора, полученного после выдержки при 1000°C в течение 0,5 часа и быстрого охлаждения в 5%-ном растворе NaCl.

В сплаве Cu-0,5Cr ИС характеризовалось крупнозернистой микроструктурой со средним размером зерна  $260 \pm 11$  мкм и значительным количеством двойников отжига (Рисунок 2.2, а). Микроструктурный анализ с использованием ОМ и РЭМ (Рисунок 2.2, а, б) показал присутствие округлых включений размером  $3,0 \pm 0,2$  мкм на основе практически чистого хрома, образованные вследствие малой растворимости хрома в меди, которая при 1000°C составляет 0,4 (вес. %) и уменьшается до нуля при понижении температуры [1].



а)

б)

Рисунок 2.2 – Микроструктура сплава Cu-0,5Cr, исходное состояние:

а) оптическая микроскопия;

б) растровая электронная микроскопия

Общий вид микроструктуры сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в ИС (Рисунок 2.3, а, б) свидетельствует о формировании однородной и равноосной крупнозернистой структуры со средним размером зерен  $140 \pm 8$  мкм и двойниками отжига. Так же, как и в сплаве Cu-0,5Cr на фоне  $\alpha$ -твердого раствора наблюдаются округлые включения. Согласно проведенному исследованию распределения химических элементов (Рисунок 2.3, в, г) видно, что данные включения представляют собой - избыточный хром и цирконий, которые образуются при затвердевании сплава и не растворяются в ходе закалки на твердый раствор (ТР), так как растворимость хрома в медной матрице при температуре  $1000^\circ\text{C}$  составляет всего 0,4% (вес.), а циркония 0,15%(вес.) [1; 2].

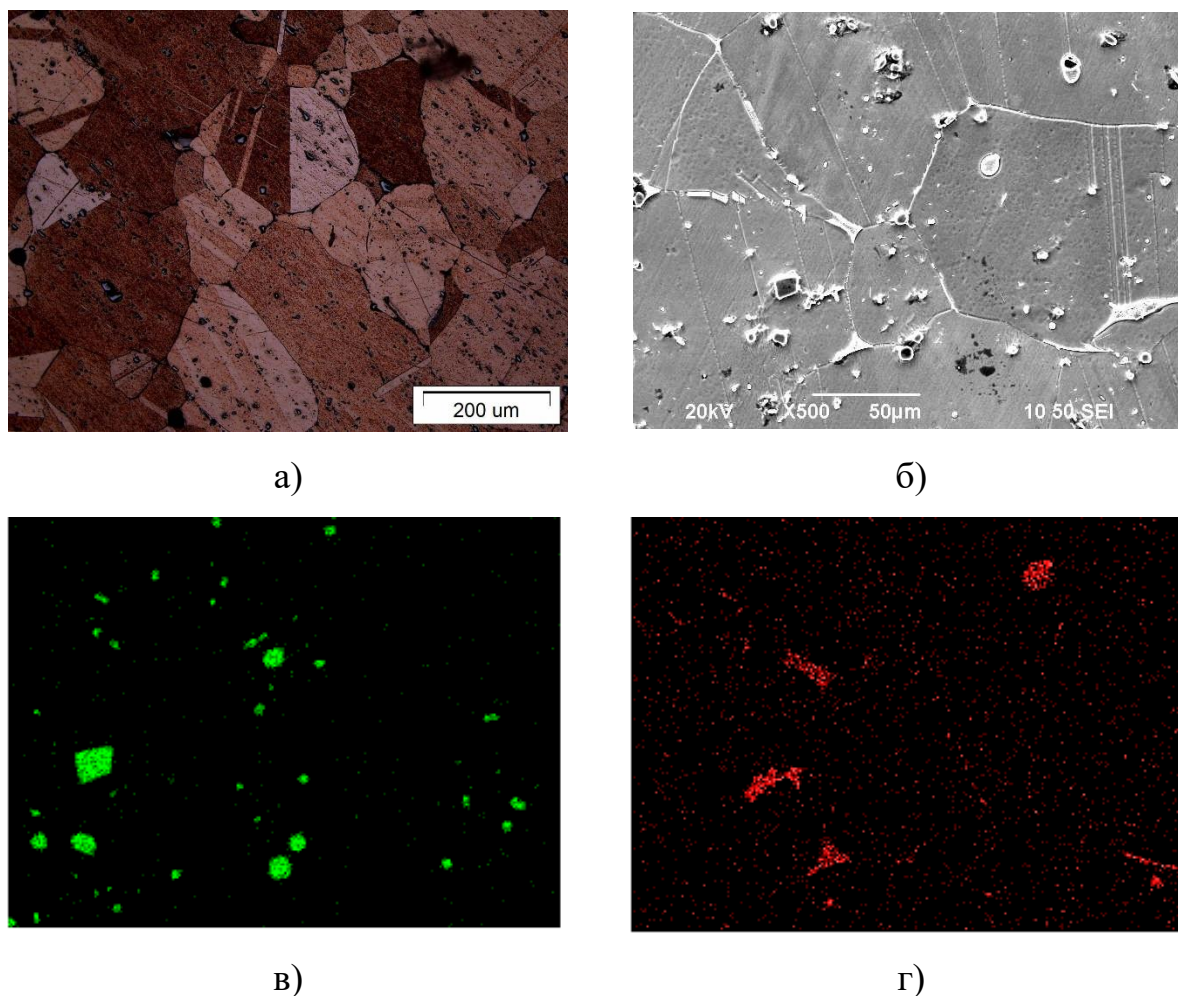


Рисунок 2.3 – Микроструктура сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в исходном состоянии: а) ОМ, б) РЭМ, в) карта распределения Cr и г) карта распределения Zr

Следует отметить, что Cr преимущественно содержится в частицах, располагающихся в теле зерна, тогда как Zr преимущественно располагается по границам. Размер крупных частиц для сплава - Cu-0,5Cr-0,2Zr. составляет  $4,0 \pm 0,1$  мкм.

Микротвердость сплава Cu-0,5Cr составляет  $710 \pm 10$  МПа, тогда как легирование цирконием повысило микротвердость до  $845 \pm 15$  МПа в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr. На Рисунке 2.4 представлены диаграммы растяжения образцов сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr. Оба материала демонстрируют низкие значения предела текучести и временного сопротивления при большом относительном удлинении [124; 125].

В исходном состоянии электропроводность бронз находится на уровне 37% IACS для сплава Cu-0,5Cr и 31% IACS для Cu-0,5Cr-0,2Zr.

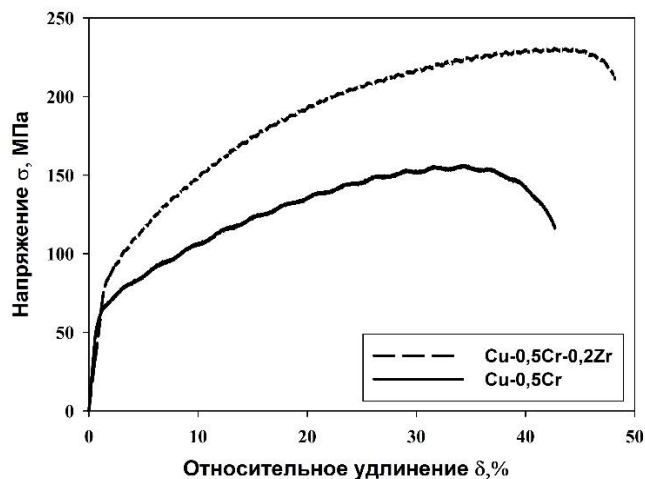


Рисунок 2.4 – Диаграмма растяжения сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr

## 2.2 Экспериментальные методы исследования

### 2.2.1 Методы термомеханической обработки

Сплавы систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr относятся к группе термически упрочняемых дисперсионно-твердеющих сплавов. В связи с этим для достижения наилучшего сочетания функциональных свойств применялась трехстадийная схема ТМО.

На первом этапе для формирования пересыщенного твердого раствора образцы обоих сплавов выдерживали при 1000°C в течение 0,5 часа и далее закаливали в 5%-ном растворе NaCl. Таким образом сформировали исходное состояние (ИС). Для предотвращения отрицательного воздействия кислорода на свойства сплавов термическую обработку (закалку) проводили в защитной атмосфере инертного газа аргона.

На втором этапе, в данной диссертационной работе исследуемые материалы подвергались различным видам деформационного воздействия, с принципиально



разными схемами нагружения, такими как холодная прокатка, равноканальное угловое прессование и их комбинация РКУП+ХП. Данные виды деформации характеризуются разными параметрами в том числе степень обжатия, число проходов, степень деформации. В дальнейшем для описания полученных результатов будет использоваться параметр «степень деформации», который связан со всеми остальными параметрами соотношениями (2.1) и (2.2).

*Равноканальное угловое прессование.*

РКУП сплава Cu-0,5Cr осуществляли по маршруту Вс (заготовка проходила через каналы с одинаковым поперечным сечением. Заготовку поворачивали вокруг своей продольной оси на угол  $90^\circ$  после каждого прохода). Было проведено 1, 2, 4, 8 проходов РКУП. Деформацию проводили при комнатной температуре с использованием матрицы с внутренним и внешним углами  $\phi = 90^\circ$  и  $\psi = 0^\circ$ . Образцы для прессования имели квадратное сечение с размерами  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  и длину 60 мм.

Деформация сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr методом РКУП осуществляли на образцах с квадратным сечением  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  и длиной 60 мм по маршруту А (ориентация заготовки оставляли неизменной при каждом проходе) для формирования удлиненной структуры с ВУГ [37; 86]. Деформацию проводили при комнатной температуре на закаленных образцах после закалки с использованием матрицы с углами  $\phi = 110^\circ$  и  $\psi = 0^\circ$ .

Расчёт степени деформации проводился по формуле, приведённой в работе [37]:

$$e = N \left[ \frac{2ctg\left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) + \psi cosec\left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right], \quad (2.1)$$

где  $N$  – число проходов,

$\psi$  – внешний угол,

$\varphi$  – внутренний угол.

Степень деформации за один проход РКУП для сплава Cu-0,5Cr составила 1,15, для сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr – 0,8.

### *Холодная прокатка.*

Для получения тонких лент проводили холодную прокатку на изотермическом прокатном стане Mill 300/6IT. Деформация осуществлялась при комнатной температуре. Уменьшение толщины заготовки за один проход прокатки не превышало 5%. Между проходами заготовки охлаждали на воздухе, чтобы минимизировать влияние деформационного нагрева на микроструктуру. Образцы сплава Cu-0,5Cr прокатывали со степенями обжатия: 40%, 60%, 80%, 90% и 95%. Для сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr степень обжатия составила 60%.

Степень деформации при прокатке определяли, используя формулу [126]:

$$e = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \frac{H_0}{H_1}, \quad (2.2)$$

где  $H_0$  – начальная толщина образцов,

$H_1$  – конечная толщина образцов.

В Таблице 2.2 показаны соответствие степеней деформации при ХП и степенями обжатия.

Таблица 2.2 – Корреляция между степенями обжатия и деформации при ХП

Степень обжатия, %	40	60	80	90	95
Степень деформации, $e$	0,6	1,1	1,9	2,7	3,5

Образцы после РКУП прокатывали параллельно направлению экструзии.

Все исследования структуры и свойств после РКУП и РКУП в сочетании с холодной прокаткой проводили в центральной части образцов в плоскости ND в соответствии со схемой, представленной на Рисунке 2.5.

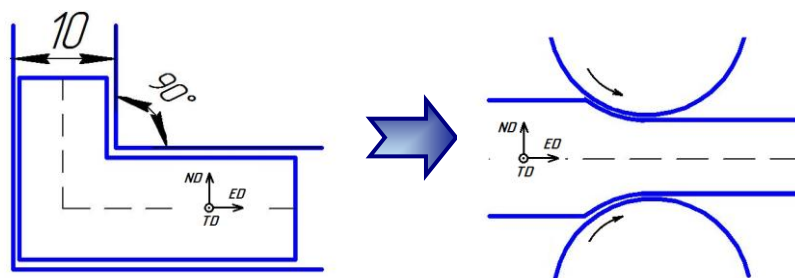


Рисунок 2.5 – Схема, иллюстрирующая область исследования в случаях РКУП (а) и РКУП+ХП (б)

На завершающем этапе образцы после деформации подвергли изотермическому и изохронному старениям. Температуру старения варьировали от 300°C до 550°C с временем выдержки от 10 до 300 минут. Нагрев заготовок проводили в электропечи Nabertherm LT5/12/B120, градиент температур составил  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Охлаждение заготовок проводили в воде с температурой  $\approx 20^\circ\text{C}$ .

В данной работе все режимы обработки образцов можно разделить на 3 типа:

1 тип – ТМО1: Крупнозернистое состояние (ИС) + ХП+ТО, степень деформации  $e < 3,5$  для сплава Cu-Cr,  $e \sim 1,1$  для сплава Cu-Cr-Zr;

2 тип – ТМО2: ИС+РКУП(1-2)+ХП+ТО, степень деформации  $1,8 < e < 5$ ;

3 тип – ТМО3: ИС+РКУП(4-8)+ХП+ТО, степень деформации  $e > 5$ .

## 2.2.2 Методы исследования структуры

### *Оптическая микроскопия.*

Количественный и качественный анализ микроструктуры сплавов проводили на металлографическом микроскопе Olympus GX51. Шлифы для металлографического исследования изготавливали в следующей последовательности:

1) Вырезка заготовок на электроискровом станке. Разрезку проводили в продеформированном образце вдоль и поперек направления деформации.

2) Механическая шлифовка. Процесс шлифовки осуществлялся с использованием абразивной бумаги с последовательным уменьшением размера зернистости от 800 до 4000 grit. После каждого этапа обработки направление шлифования изменялось на  $90^\circ$  относительно предыдущего для обеспечения равномерного удаления материала. По завершении шлифования образец тщательно промывают ацетоном с целью удаления частиц абразива и возможных поверхностных загрязнений.

3) Полировку проводили электрохимическим способом с использованием электролита  $2/3\text{-H}_3\text{PO}_4$ ,  $1/3\text{-H}_2\text{O}$ , 2мл-глицерина. Полировку осуществляли при температуре  $(-2)^\circ - (-3)^\circ\text{C}$ , в течение 5 секунд.

Для выявления структуры травление проводили химическим способом в  $10\text{г} - \text{FeCl}_3$ ;  $25\text{мл} - \text{HCL}$ ;  $100\text{мл} - \text{H}_2\text{O}$  в течение 30 секунд [127].

#### *Растровая электронная микроскопия.*

Исследование микроструктуры и фазового состава выполняли с использованием электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV оснащенного комплексной системой микроанализа, включающей в себя энергодисперсионный спектрометр (EDS). Проводили как локальный химический анализ, так и построение карт распределения легирующих элементов.

Исследования методом EBSD анализа (анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов) проводили с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi-S-3400 N. Исследования проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, шаг сканирования составил 0,1 – 0,2 мкм. Анализ данных проводился с использованием программного пакета HKL Technology Channel 5.

#### *Просвечивающая электронная микроскопия.*

Исследование эволюции микроструктуры и тонких микроструктурных особенностей сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr, возникающих при пластической деформации (дислокации, дефекты упаковки и др.) и фазовых превращениях (кристаллическая структура фаз, размер и форма выделившихся наночастиц, а также их распределение), проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследования проводили на

тонких фольгах, прозрачных для пучка электронов. Подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии выполнялась в два этапа. На первом этапе осуществлялась вырезка заготовок толщиной  $\approx 0,1\text{--}0,2$  мм с последующим утонением до толщины 0,2 мкм. Второй этап включал в себя окончательное утонение образцов с использованием двусторонней струйной полировки Tenipol-5. Состав электролита: 25 мл изопропилового спирта, 250 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 250 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 500 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

Методом ПЭМ определяли размеры структурных элементов и частиц вторых фаз. Для определения размеров зерен/субзерен, а также выделившихся частиц вторых фаз, проводили измерения средних диаметров с использованием специализированной программы «Grain-Size». При измерении размеров зерен/субзерен учитывали все видимые границы, включая дислокационные субграницы. При этом измерения структурных фрагментов проводили путем анализа контраста электронно-микроскопического изображений в светлых и темных полях. Фазовый анализ проводили, идентифицируя картины микродифракции в сходящемся и параллельном пучке, по методу описанному в работе [128]. Полученные данные о фазовом составе и микроструктуре использовали для анализа процессов, протекающих в образцах, и для корреляции микроструктуры с макроскопическими свойствами материалов.

#### *Рентгеноструктурный анализ.*

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku «Ultima IV» (геометрия Брэгга-Брентано) с использованием монохроматического излучения  $\text{CuK}\alpha$  в отраженном пучке (параболический графитовый монохроматор). Измерения проводили на участке с площадью  $2\times 2$  мм<sup>2</sup>, расположенной в центре образцов. Подготовка образцов для рентгеноструктурного анализа производилась также, как и для металлографических исследований.

Значения параметра решетки  $a$ , размера области когерентного рассеяния (ОКР)  $D$  и уровня упругих микроискажений  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  рассчитывали методом уточнения Ритвельда в программном обеспечении MAUD [129]. Плотность дислокаций  $\rho$  рассчитывали по формуле [130; 131]:

$$\rho_0 = \frac{2\sqrt{3}\langle\varepsilon^2\rangle^{\frac{1}{2}}}{D_{XRD}b}, \quad (2.3)$$

где  $D_{XRD}$  – размер областей когерентного рассеяния,  
 $b$  – вектор Бюргерса,  
 $\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$  – величина среднеквадратичных упругих микроискажений кристаллической решетки.

### 2.2.3 Метод определения размеров структурных элементов

Размер структурных элементов оценивали методом подсчета пересечений границ зерен секущими прямыми линиями. Метод заключается в подсчете зерен, пересеченных отрезком прямой, и определении среднего условного диаметра [132]. Линии могут проводить произвольно, главное, чтобы линии охватывали всю анализируемую область. Для повышения точности измерений длину отрезков выбирали так, чтобы на каждом исследуемом участке находилось более 10 зерен, при этом общее количество измерений составляло от 300 до 500.

В качестве основного показателя, характеризующего величину или количество исследуемого структурного параметра, рассчитывали среднее арифметическое  $\bar{a} = \frac{1}{\chi}(a_1 + a_2 + \dots + a_z)$ .

Согласно теории вероятностей величину отклонения результатов измерений (т.е. абсолютную ошибку) находили как:  $\Delta = t\sigma\{F\}$ , где  $t$  – нормированное отклонение, связанное с достоверностью ошибки,  $\sigma\{F\}$  – среднее квадратичное отклонение.

Объемное соотношение фаз рассчитывали в соответствии с формулой

$$\sum V_\alpha = \frac{Z_\alpha}{Z}, \quad (2.4)$$

где  $\sum V_\alpha$  – доля  $\alpha$ -фазы в объеме сплава (%);

$Z_\alpha$  и  $Z$  – число точек, попавших на участки  $\alpha$ -фазы и общее число точек соответственно.

#### 2.2.4 Методы определения механических свойств

##### *Метод определения микротвердости.*

Микротвердость образцов измеряли методом Виккерса (HV) в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 9450-76. Для проведения измерений использовали микротвердомер Micromet 5101. Методика измерений заключалась во вдавливании стандартной алмазной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$  и квадратным основанием в поверхность образца под нагрузкой 100 г. Время выдержки нагрузки составило 10 с.

Значение микротвердости определяли по формуле:

$$HV = 0,189 \cdot \frac{P}{d^2} \cdot 10^6, \quad (2.5)$$

где  $P$  – нормальная нагрузка, Н;

$d$  – размер отпечатка, мкм.

При определении микротвердости время выдержки под нагрузкой составило 10 сек.

##### *Метод определения механических свойств при растяжении.*

Для оценки механических свойств сплавов применяли метод статистических испытаний на одноосное растяжение в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84. Испытания проводились на плоских образцах с рабочей длиной 4 мм (Рисунок 2.6). Чтобы получить достоверные результаты, на каждую точку испытывали не менее трёх образцов. Испытания выполнялись при комнатной температуре и скорости перемещения траверсы 0,24 мм/мин на универсальном динамометре Instron 8801.

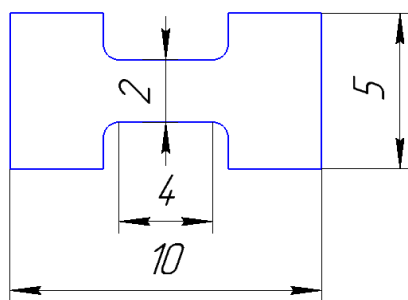


Рисунок 2.6 – Схематический чертеж вырезки образцов для механических испытаний на растяжение

В процессе испытаний осуществлялась регистрация кривой «усилие–перемещение» подвижной траверсы машины.

Предел текучести  $\sigma_{0,2}$  вычислялся по нагрузке  $P_{0,2}$  соответствующей возникновению остаточной деформации равной 0,2% по формуле:

$$\sigma_{0,2} = \frac{P_{0,2}}{F_0}, \quad (2.6)$$

где  $F_0$  – начальная площадь поперечного сечения образца.

Временное сопротивление материала  $\sigma_b$  при растяжении, характеризующееся максимальной нагрузкой  $P_b$ , непосредственно перед разрушением образца, вычисляли по формуле:

$$\sigma_b = \frac{P_b}{F_0}, \quad (2.7)$$

где  $F_0$  – исходная площадь поперечного сечения образца.

Предел прочности определяли по максимальному значению нагрузки на кривой  $\sigma - \epsilon$ .

Пластичность материала оценивали по величине относительного удлинения  $\delta$ , вычисленной по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta l_k}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где  $l_0$  – начальная длина образца, м,

$\Delta l_k$  – удлинение образца, м.



### 2.2.5 Метод измерения электропроводности

Удельную электрическую проводимость определяли вихретоковым методом согласно ГОСТ 27333-87 [133]. Для этого использовался вихретоковый измеритель ВЭ-27НЦ/4-5, обеспечивающий точность измерений  $\pm 2\%$ . Измерения проводили при температуре окружающей среды 25–30 °С. Для каждого образца удельная электрическая проводимость измерялась более десяти раз. Конечное значение рассчитывали как среднее арифметическое полученных значений.

Перед проведением измерений образцы шлифовали на абразивной бумаге для удаления оксидного слоя и возможной окарины. Для обеспечения теплового равновесия образцы вместе с комплектом государственных стандартных образцов (ГСО) выдерживали при комнатной температуре в течение продолжительного времени.

### ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В МЕДНЫХ СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В данной главе приведены результаты исследований, направленных на установление закономерностей формирования наноструктурных состояний в дисперсионно-твердеющих сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr в процессе термомеханической обработки, включающей РКУП, дополнительную деформацию холодной прокаткой и последующее старение.

На примере сплава Cu-0,5Cr проведен подробный анализ взаимосвязи между предварительной РКУП и микроструктурными изменениями, происходящими в ходе последующей прокатки и старения. В рамках этого анализа были рассмотрены различные степени деформации и их влияние на микроструктуру, что позволило выявить ключевые закономерности. Для более глубокого понимания процессов также был проведён сравнительный анализ эволюции микроструктуры в ходе прокатки и старения КЗ состояния.

Опираясь на результаты исследования эволюции микроструктуры в сплаве Cu-0,5Cr, выбраны оптимальные степени деформации при прокатке после РКУП и применены к сплаву Cu-0,5Cr-0,2Zr.

#### 3.1 Влияние холодной прокатки и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr в крупнозернистом состоянии

Электронно-микроскопический анализ образцов сплава Cu-0,5Cr после холодной прокатки исходного крупнозернистого состояния показал, что по мере увеличения степени обжатия от 40% ( $e=0,6$ ) до 90% ( $e=2,7$ ) произошло вытягивание микроструктуры в направлении прокатки. При степенях обжатия 40–60% ( $e=0,6\div 1,1$ ) в структуре сформировались микрополосы, которые в продольном

вертикальном сечении составили угол, близкий к  $30^\circ$  к направлению прокатки. По мере увеличения степени обжатия, микрополосы заняли положение, параллельное направлению прокатки. При степенях обжатия 80–95% в сплаве сформировалась ламеллярная структура, характерная для прокатанных металлов (Рисунок 3.1, а) [21]. Средний размер зерна/субзерна в состоянии ХП95 ( $\epsilon=3,5$ ) (после 95% обжатия) составил 200 нм. Расчет размера зерен/субзерен в микроструктуре после холодной прокатки проводили по темнопольному изображению. Измерения проводили вдоль короткой оси, т. е. измеряли толщину зерен/субзерен [134].

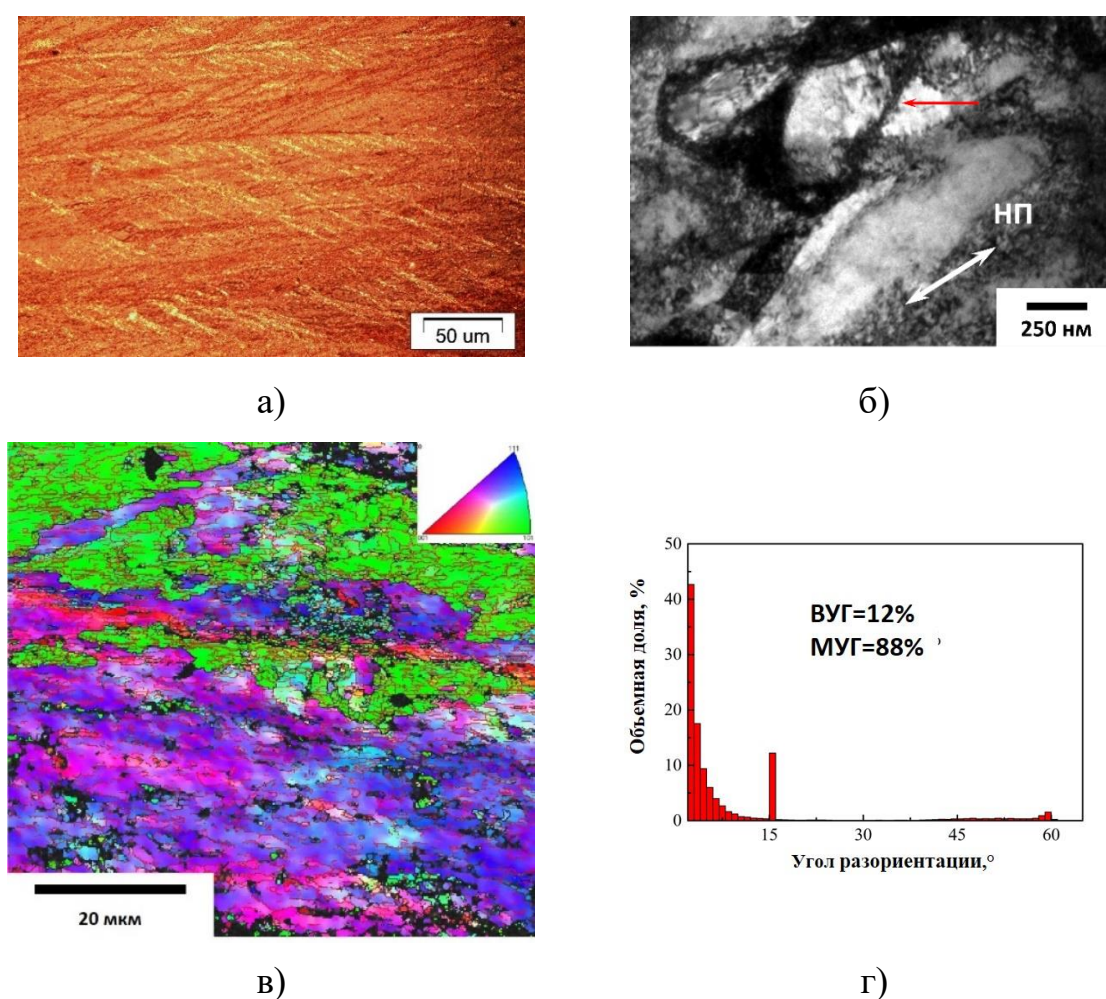


Рисунок 3.1 – Микроструктура сплава Cu-0,5Cr после холодной прокатки со степенью обжатия 90% ( $\epsilon=2,7$ ). Продольное вертикальное сечение: а) ОМ, б) ПОМ, в) карта межкристаллитных границ г) распределение разориентировок границ зерен

Исследования методом ПЭМ показали, что в результате ХП формируется сильно фрагментированная структура (Рисунок 3.1, б). Границы ячеек составлены из перепутанных дислокационных линий. Границы уширены и изогнуты [135] и окружают внутренние области ячеек с меньшей плотностью дислокаций. Анализ разориентировок границ зерен методом EBSD показал, что границы преимущественно являются малоугловыми (88%) (Рисунок 3.1, в, г)

С увеличением степени деформации в структуре возрастает количество полос сдвига, направленных под углом  $\sim 30^\circ$  к направлению прокатки (Рисунок 3.1, а). После больших степеней обжатия ячейки вытянуты вдоль направления прокатки в вертикальном продольном сечении. Так как структура исследовалась в трех взаимно перпендикулярных сечениях, то можно сказать, что после прокатки формируется микроструктура в форме «блина» (Рисунок 3.2).

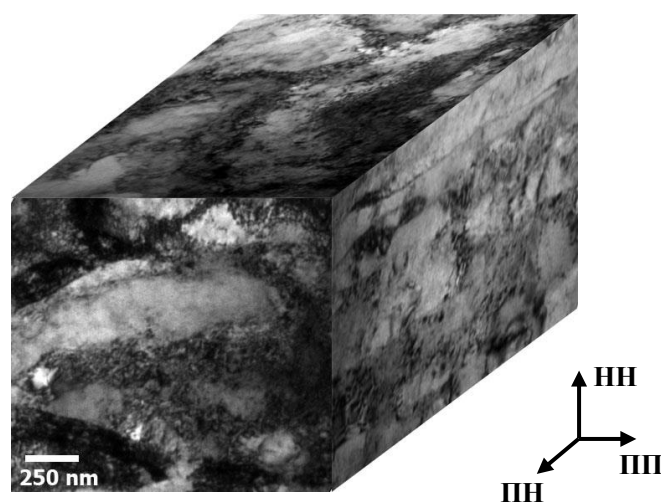
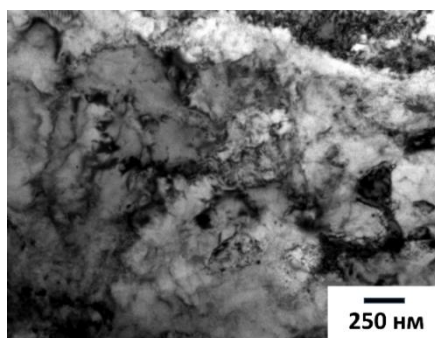
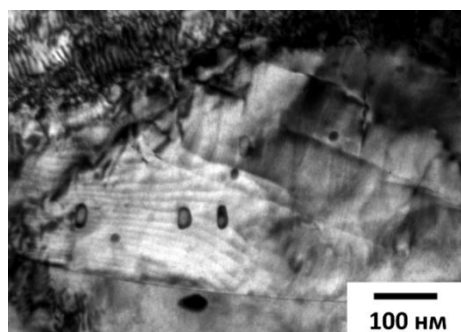


Рисунок 3.2 – Тонкая структура сплава Cu-0,5Cr после холодной прокатки со степенью обжатия 90% ( $e=2,7$ ). ПЭМ

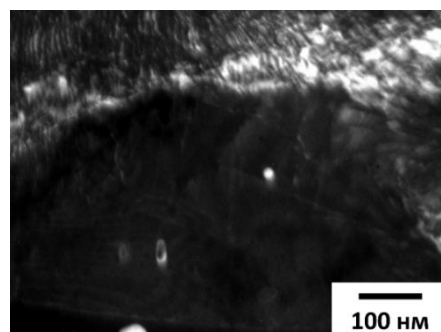
После проведения старения при  $425^\circ\text{C}$  в течение 40 мин средний размер зерна/субзерна увеличивается от  $200 \pm 15$  нм до  $377 \pm 30$  нм, а также в микроструктуре наблюдались выделившиеся частицы второй фазы (Рисунок 3.3), равномерно распределённые как в объеме зерна, так и по границам. Размеры выделений находились в нанометровом диапазоне, средний размер которых составил  $8 \pm 1$  нм.



а)



б)



в)

Рисунок 3.3 – Тонкая структура сплава Cu-0,5Cr после ХП95 ( $\epsilon=3,5$ ) и старения при температуре 425°C в течение 40 мин.: а, б) светлое поле; в) темное поле

Следует отметить, что после старения плотность дислокаций снижается вследствие их частичной аннигиляции, однако остаётся достаточно высокой, поскольку наноразмерные частицы эффективно препятствуют движению дислокаций, создавая дополнительные барьеры для их перемещения.

#### *Рентгеноструктурный анализ.*

Рисунок 3.4 демонстрирует рентгенограммы, полученные для состояний после прокатки КЗ состояния с различными степенями обжатия. Все рентгенограммы характеризуются набором максимумов с индексами Миллера (111), (200), (220), (311), (222), (420), (322) и (422), типичными для металлов с ГЦК решеткой.

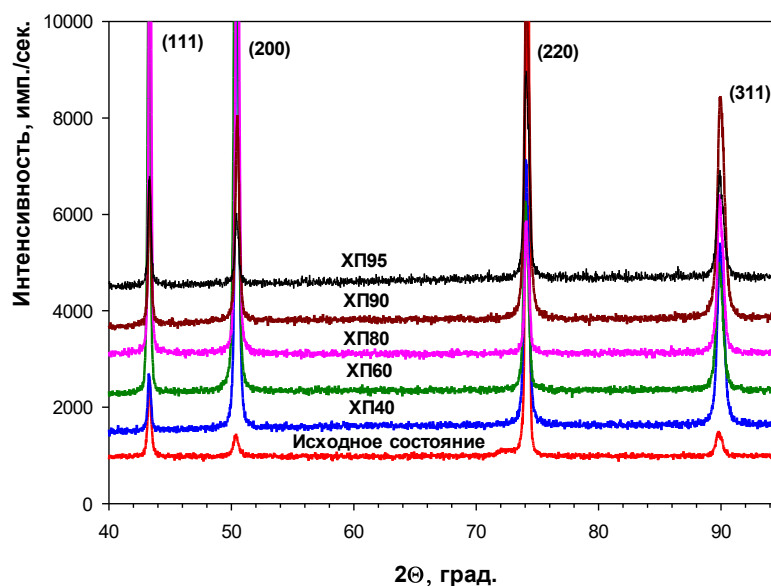


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма после ХП с различными степенями обжатия сплава Cu-0,5Cr

При увеличении степени обжатия при холодной прокатке от 40% ( $\epsilon=0,6$ ) до 95% ( $\epsilon=3,5$ ) происходит перераспределение относительной интенсивности пиков, что связано с формированием предпочтительной ориентации зерен в направлении деформации. В результате наблюдается рост интенсивности пиков (200) и (311), тогда как в исходном состоянии достаточно высокой является относительная интенсивность пика (220).

В результате анализа рентгенограмм определили параметры тонкой структуры сплава Cu-0,5Cr в рассмотренных структурных состояниях. На рисунке 3.5 показаны зависимости изменения размера ОКР и плотности дислокаций от степени накопленной деформации. В результате реализации ХП размер ОКР уменьшается с  $210 \pm 15$  нм до  $61 \pm 3$  нм (Рисунок 3.5, а), плотность дислокаций  $\rho$  увеличивается (Рисунок 3.5, б). Наибольшее значение плотности дислокаций достигается при степени деформации 2,7 (ХП90) и составляет  $2,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

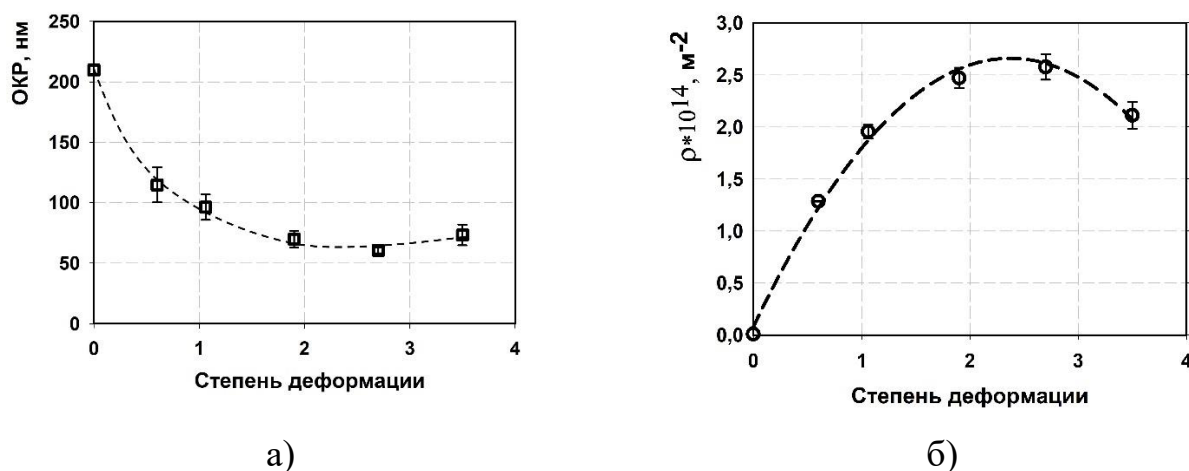


Рисунок 3.5 – Зависимость размера ОКР (а), плотности дислокаций (б) от накопленной степени деформации при плоской прокатке сплава Cu-0,5Cr

Следует отметить, что при прокатке со степенью деформации 3,5 (ХП95) размер ОКР увеличивается в пределах погрешности до  $73 \pm 8$  нм, а плотность дислокаций уменьшается до  $2,11 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , что, возможно, связано с начавшимися процессами возврата и рекристаллизации.

Оценка параметра решетки показала, что в исходном состоянии его величина составила  $3,6176 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ . По мере увеличения степени деформации параметр решетки уменьшается до  $3,6163 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ , и после превышения степени деформации 2,7 (степень обжатия 80%) начинает расти до  $3,6167 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о растворении атомов хрома в матрице меди в процессе прокатки, а также увеличении дефектности структуры.

На Рисунке 3.6 показан участок рентгенограмм КЗ образцов, холоднокатаных с различными степенями обжатия и состаренных при  $425^\circ\text{C}$  в течение 40 мин. Никаких других дифракционных пиков, кроме пиков, типичных для ГЦК Cu, идентифицировать не удалось. Это может быть связано с низким процентным содержанием хрома и низкой чувствительностью прибора. В результате последующего старения интенсивность пиков уменьшается.

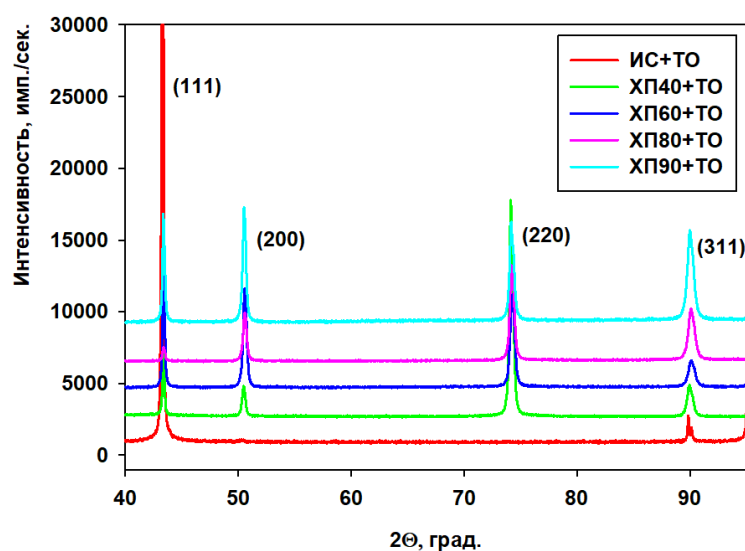


Рисунок 3.6 – Участок рентгенограммы сплава Cu-0,5Cr после ХП и старения

Согласно данным РСА, параметр решетки сплава Cu-0,5Cr после старения уменьшается во всех состояниях и приближается к параметру решетки чистой меди 3,6150 Å [1; 136]. Это свидетельствует об очищении медной матрицы от легирующих элементов и выделении наноразмерных частиц, что согласуется с результатами исследований микроструктуры методом ПЭМ.

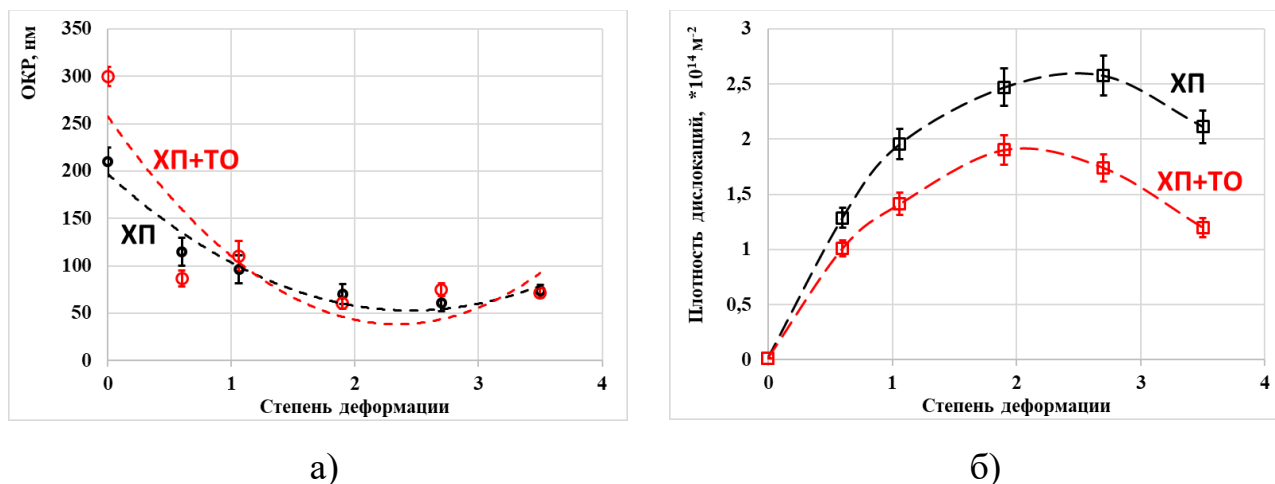


Рисунок 3.7 – Зависимость размера ОКР (а), плотности дислокаций (б) в сплаве Cu-0,5Cr от степени деформации после плоской прокатки и старения

В результате анализа данных РСА установлено, что увеличение среднего размера зерна/субзерна во время старения сопровождается значительным



снижением плотности дислокаций на 30–32% (Рисунок 3.7, б) и увеличением размера ОКР на 10–20% (Рисунок 3.7, а) в зависимости от степени деформации.

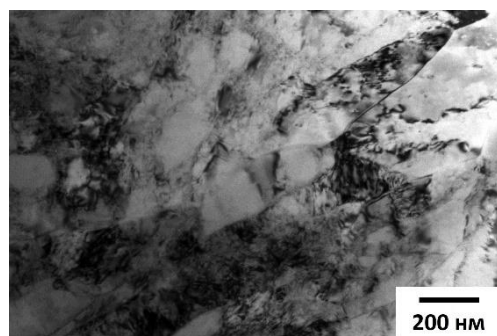
Таким образом, данные РСА свидетельствуют о снижении дефектности структуры и увеличении размера зерен/субзерен в процессе старения.

ТМО1 привело к формированию типичной для ХП ламеллярной микроструктуры, ориентированной вдоль направления прокатки. Средний поперечный размер зерен/субзерен уменьшился до 200 нм после  $e=3,5$  (ХП95). Сформированная микроструктура отличалась высокой плотностью дислокаций, равной  $2,58 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  и преимущественно МУГ границами зерен 88%. Старение привело к распаду ПТР с выделением наноразмерных частиц со средним размером  $8 \pm 1$  нм. А также к увеличению средней ширины между границами зерен/субзерн до  $377 \pm 30$  нм ( $e=3,5$ ), уменьшению плотности дислокаций на 30–32% и увеличению размера ОКР на 10–20% в зависимости от состояния. Полученную структуру будем называть «крупнозернистой холоднокатаной (КЗ+ХП)».

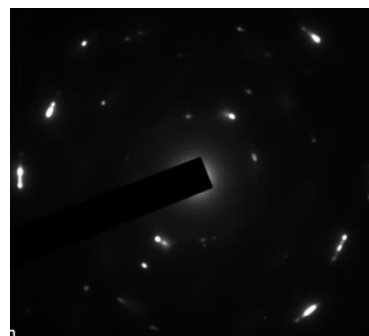
### 3.2 Влияние равноканального углового прессования и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr

Деформация методом РКУП привела к значительному измельчению структурных элементов и преобразовала микроструктуру исходного крупнозернистого состояния в наноструктуру. На Рисунке 3.8. показаны типичные деформационные микроструктуры сплава Cu-0,5Cr после 1, 2, 4, 8 проходов РКУП, изменение среднего размера зерен/субзерен представлено на Рисунке 3.9.

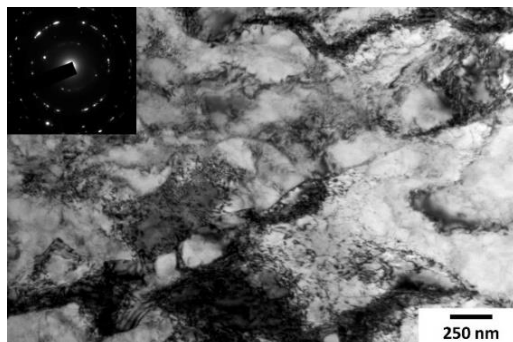
После одного прохода РКУП исходная КЗ структура трансформируется в субзеренную, имеющую преимущественную ориентацию вдоль направления сдвига (Рисунок 3.8, а). Большинство границ изогнутые и достаточно толстые. Это можно объяснить их малой разориентировкой [10], о чем свидетельствует картина электронной дифракции (Рисунок 3.8, б).



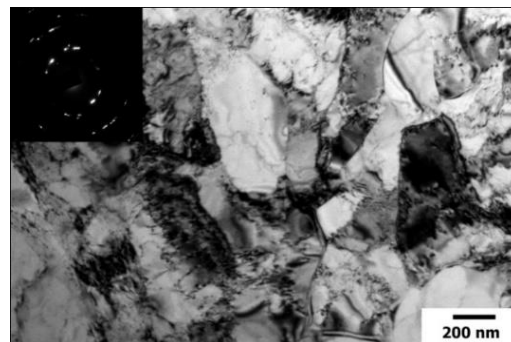
а)



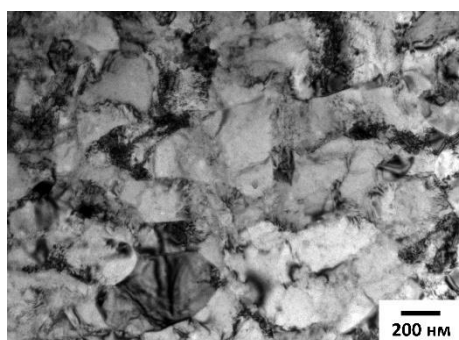
б)



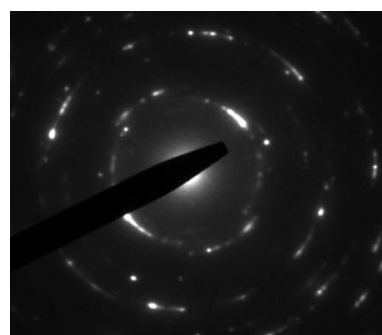
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.8 – Тонкая структура сплава Cu-0,5Cr в продольном горизонтальном сечении после: а), б) одного прохода РКУП ( $e=1,15$ ), в) двух проходов РКУП ( $e=2,3$ ), г) четырех проходов РКУП ( $e=4,62$ ), д), е) восьми проходов РКУП ( $e=9,2$ ). ПЭМ

Такая картина дифракции, характеризующаяся точечными рефлексами с сильным азимутальным размытием, типична для субзеренных структур [128]. Смена направления деформирования при 2 проходах РКУП приводит к формированию более равноосной микроструктуры, однако характер границ сохраняется (Рисунок 3.8, в).

При дальнейшем увеличении числа проходов РКУП деформированная микроструктура эволюционирует от неоднородной пластинчатой к однородной зеренной микроструктуре с более равноосными зернами/субзернами. Увеличение числа проходов РКУП до четырех приводит к развитию наноструктуры (Рисунок 3.8, г). Новые зерна имеют вытянутую форму и являются результатом измельчения зерен пластинчатого типа в результате формирования поперечных плоских МУГ. Часть границ приобретает высокоугловую разориентацию [10; 44]. Дальнейшее увеличение числа проходов РКУП до восьми привело к формированию однородной, практически равноосной микроструктуры (Рисунок 3.8, д). Картина электронной дифракции состоит из колец дифракционных пятен, демонстрирующих, что границы зерен имеют преимущественно ВУГ разориентации. Все представленные изображения тонкой структуры демонстрируют, что сформированная наноструктура характеризуется высокой плотностью дислокаций.

При этом распределение дислокаций в микроструктуре носит неравномерный характер: центральные области некоторых зерен/субзерен относительно свободны от дислокаций, в то время как большая их часть концентрируется у границ. Это свидетельствует о наличии значительных внутренних напряжений вблизи границ. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами ранее опубликованных исследований [6; 10; 56].

Количественные данные о микроструктуре, полученные методом ПЭМ, представленные на Рисунке 3.9, демонстрируют, что РКУП приводит к значительному измельчению структурных элементов и преобразованию исходной микроструктуры в наноструктуру за счет дислокационных перестроек. В процессе деформации дислокации непрерывно генерируются и постепенно формируют клубки/ячейки и границы субзерен, что приводит к формированию новых границ зерен [137].

По мере увеличения числа проходов РКУП с 1 до 8 средний размер зерен/субзерн уменьшается с  $90 \pm 9$  мкм до  $0,25 \pm 0,02$  мкм. Видно, что значительное измельчение микроструктуры достигается после одного, двух проходов РКУП.

Дальнейшее увеличение степени деформации не приводит к значительному уменьшению размера зерна/субзерна.

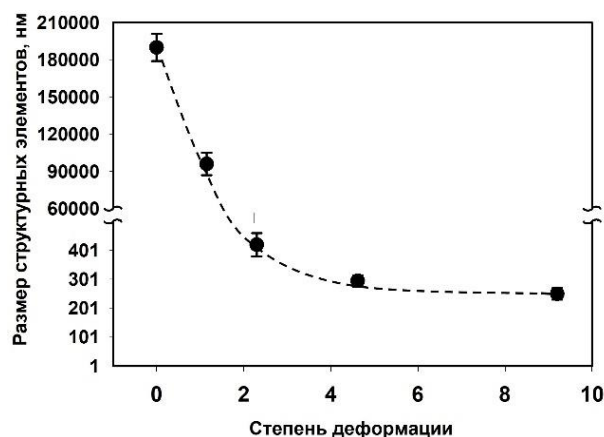


Рисунок 3.9 – Параметры микроструктуры сплава Cu-0,5Cr после различного числа проходов РКУП, ПЭМ

Несмотря на то, что деформация образцов проводилась при комнатной температуре, в их тонкой структуре после 4 и 8 проходов РКУП наблюдаются наноразмерные частицы размером около 3–4 нм (Рисунок 3.10). Эти наночастицы, обладающие контрастом, напоминающим «кофейные зерна» идентифицировали как хромовую ГЦК фазу, что согласуется с результатами работ [2; 68].

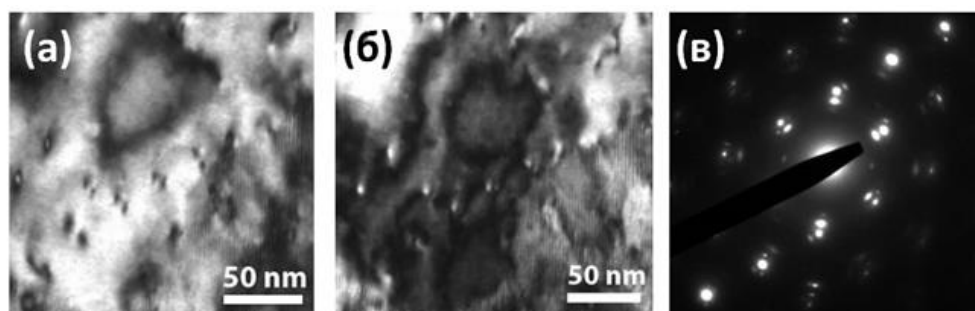


Рисунок 3.10 – Наноразмерные частицы в медной матрице сплава Cu-0,5Cr, подвергнутого 8 проходам РКУП [134]: а) светопольное изображение, б) темнопольное изображение, в) дифракционная картина, соответствующая Рисунку 2, а, ПЭМ

Наличие наноразмерных частиц свидетельствует об активизации процессов диффузии в материале, вызванных повышением концентрации вакансий и увеличением их подвижности при ИПД [138–140].

Анализ тонкой структуры всех образцов, подвергнутых РКУП, после старения при 425°C в течение 40 минут, показал наличие большого количества наночастиц (Рисунок 3.11).

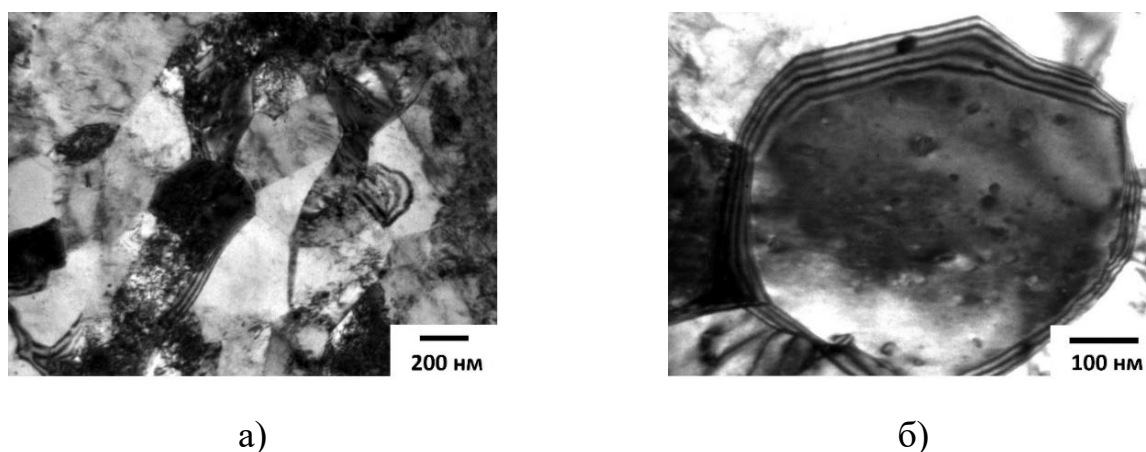


Рисунок 3.11 –Дисперсные наночастицы в медной матрице сплава Cu-0,5Cr после РКУП8+ТО ( $e=9,2$ ). Светлопольное изображение, ПЭМ

Средний размер наночастиц варьируется от  $8 \pm 1$  нм до  $11 \pm 2$  нм. Частицы располагаются как в теле, так и по границам зерен/субзерен. В образцах состояний после старения сохраняется дислокационная структура, сформированная в процессе деформации, так как дисперсные частицы препятствуют движению дислокаций [31; 70]. В образцах после 4 и 8 проходов РКУП (состояние РКУП4+ТО ( $e=4,6$ ), РКУП8+ТО ( $e=9,2$ )) старение привело к активизации процессов возврата и незначительному увеличению размера зерен/субзерен с  $295 \pm 20$  нм до  $330 \pm 20$  нм и с  $250 \pm 16$  нм до  $300 \pm 15$  нм, соответственно.

#### *Рентгеноструктурный анализ.*

Изменения, происходящие в микроструктуре при реализации РКУП, отражаются на характере рентгенограмм образцов сплава Cu-0,5Cr, подвергнутых 1–8 проходам РКУП, (Рисунок 3.12). Сравнивая рентгенограммы можно заметить,

что по мере увеличения количества проходов РКУП от 1 до 8, что относительная интенсивность пиков Cu(111) и Cu(200) возрастает, тогда как интенсивность пиков Cu(220) уменьшается. Относительная интенсивность дифракционных пиков может варьироваться под воздействием различных факторов, включая предпочтительную ориентации зерен, уменьшение размера ОКР и увеличение микродеформации. Во время РКУП в микроструктуре под действием приложенных напряжений активируется несколько плоскостей скольжения, которые могут приобретать предпочтительную ориентацию, [93; 141]. Кроме того, изменения кристаллографической текстуры также могут быть вызваны процессом динамической рекристаллизации [87].

На рентгенограмме (Рисунок 3.12) наблюдается уширение пиков, указывающее на существование далекодействующих внутренних напряжений [142].

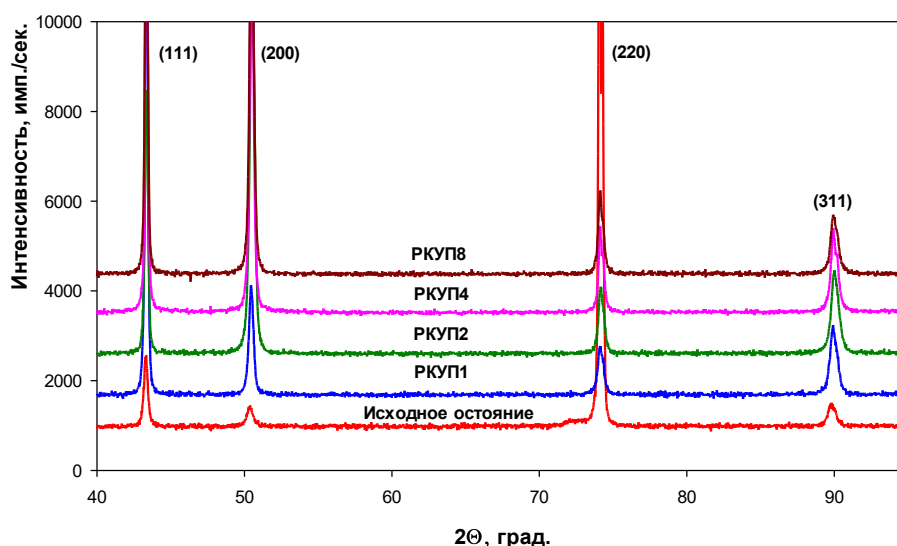


Рисунок 3.12 – Рентгенограмма сплава Cu-0,5Cr после РКУП

В исходном состоянии в сплаве Cu-0,5Cr параметр решетки составляет 3,6177(4) Å, что превышает значение параметра решетки чистой меди ( $a = 3,6150$  Å) [1; 136]. Это свидетельствует о растворении атомов хрома в медной матрице. После второго прохода РКУП ( $e=2,3$ ) параметр решетки уменьшается до

3,6173(5) Å, что говорит об уменьшении концентрации легирующих элементов в твердом растворе и выделении частиц второй фазы. Данные результаты согласуются с результатами, полученными в результате ПЭМ исследований. В этих состояниях в микроструктуре наблюдается небольшое количество дисперсных наночастиц размером приблизительно 5 нм (Рисунок 3.10), которые распределены неоднородно, как в теле, так и по границам зерен/субзерен. Последующие проходы РКУП приводят к монотонному росту параметра решетки вплоть до 3,6183(3) Å после 8 проходов РКУП ( $e=9,2$ ), что свидетельствует о повышении уровня дефектности в структуре материала.

Параллельно с изменением параметра решётки изменяются и другие параметры микроструктуры представленным на Рисунке 3.13. Размер ОКР уменьшается с  $195 \pm 11$  нм до  $123 \pm 13$  нм (Рисунок 3.13, а) по мере увеличения числа проходов РКУП, что подтверждает значительное измельчение микроструктуры [143].

Увеличение плотности дислокаций идет с насыщением (Рисунок 3.13, б). Наиболее интенсивный рост плотности дислокаций до  $0,84 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  наблюдается в результате первого прохода РКУП ( $e=1,2$ ). Затем, с увеличением степени деформации, плотность дислокаций увеличивается слабо. После четырех проходов РКУП ( $e=4,6$ ) она остается практически неизменной и составляет  $1,2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Таким образом, формирование равноосных зерен/субзерен не сопровождается уменьшением плотности дислокаций. Дислокации, генерируемые источниками между 4 до 8 проходами РКУП, полностью расходуются на увеличение разориентаций МУГ, что приводит к их трансформации в ВУГ [10].

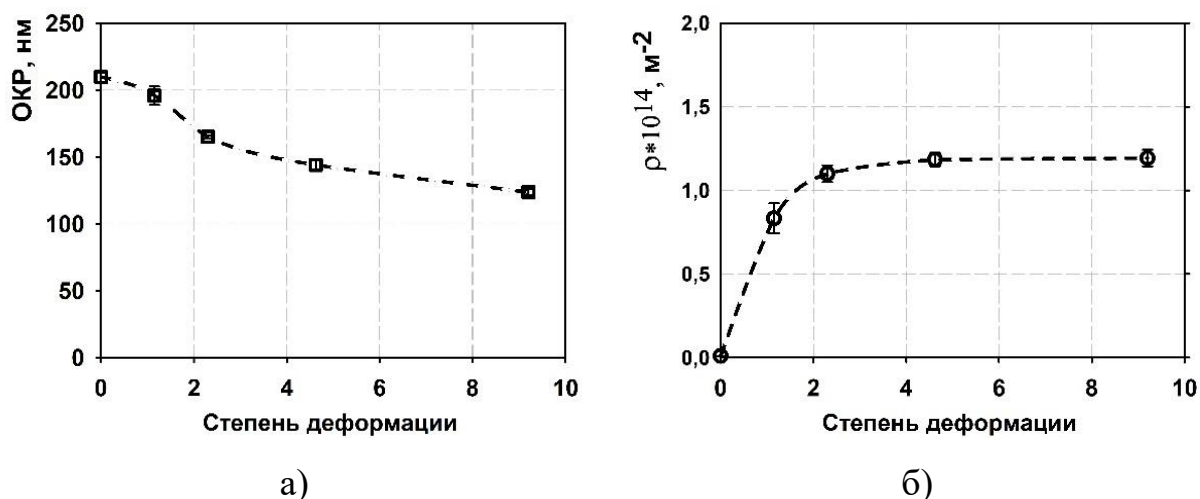


Рисунок 3.13 – Зависимость размера ОКР (а), плотности дислокаций (б) в сплаве Cu-0,5Cr от степени деформации при РКУП

Результаты исследований РСА состояний после различного числа проходов РКУП и последующего старения при температуре 425°C в течение 40 мин представлены в Таблице 3.1. В процессе старения исследуемых состояний наблюдается уменьшение плотности дислокаций и, как следствие, снижение внутренних напряжений, составляющее от 10 до 15%. Кроме того, в ходе старения параметр решётки начинает приближаться к значению, характерному для чистой меди. Это свидетельствует о том, что происходит распад пересыщенного твердого раствора. Данные, полученные с помощью РСА и ПЭМ, подтверждают этот вывод, свидетельствуя о выделении наноразмерных частиц в тонкой структуре образцов после РКУП и последующего старения.

Таблица 3.1 – Параметры микроструктуры сплава Cu-0,5Cr

Состояния	ОКР, нм	$\rho$ , $10^{14} \text{ м}^{-2}$	$a$ , Å
РКУП1+ТО	$200 \pm 13$	0,67	3,6156(4)
РКУП2+ТО	$170 \pm 9$	0,92	3,6157(4)
РКУП4+ТО	$150 \pm 11$	0,97	3,6153(4)
РКУП8+ТО	$135 \pm 15$	1,00	3,6154(4)



Таким образом, в результате проведения РКУП и последующего старения в образцах сплава Cu-0,5Cr сформировано наноструктурное состояние, характеризующееся структурой средним размером зерен/субзерен  $300 \pm 15$  нм и наноразмерными выделениями размером  $10 \pm 1$  нм (РКУП8+ТО).

### 3.3 Влияние равноканального углового прессования, холодной прокатки и старения на наноструктуру сплава Cu-0,5Cr

Микроструктуру образцов после РКУП в сочетании с холодной прокаткой исследовали методом ПЭМ в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Показано, что увеличение степени деформации при прокатке образцов, подвергнутых РКУП, сопровождалось развитием слоистой (ламеллярной) микроструктуры (Рисунок 3.14, а) в продольном вертикальном сечении образца (ПВ) независимо от количества проходов.

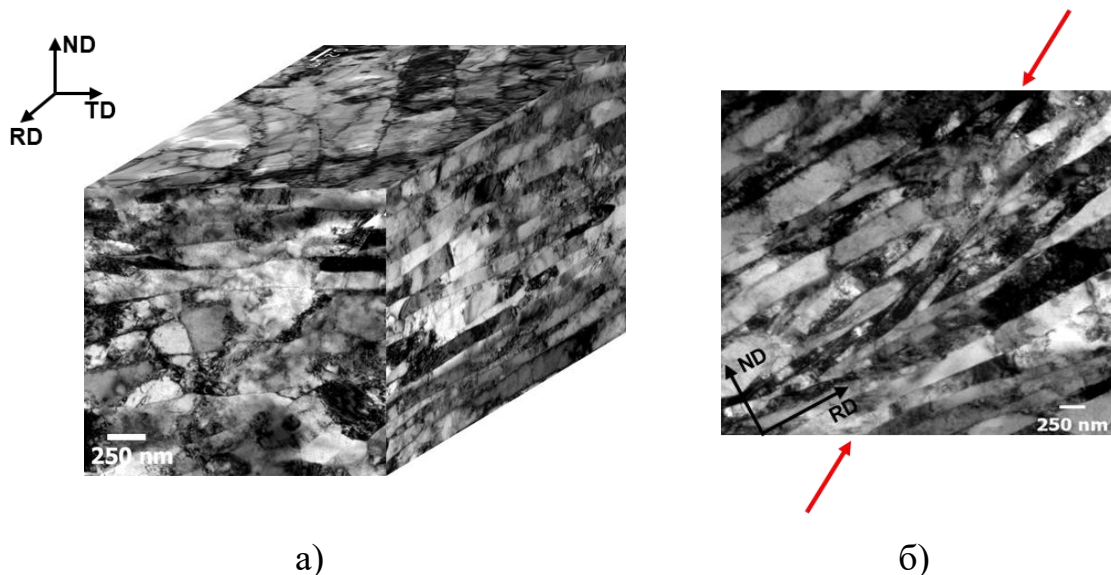


Рисунок 3.14 – Тонкая структура сплава Cu-0,5Cr в НС состоянии:  
а) трехмерное изображение РКУП4+ХП90 ( $e=7,3$ ); б) полоса микросдвига (выделено стрелками)

В микроструктуре наблюдались полосы микросдвига (Рисунок 3.14, б), направленные под углом  $\sim 30^\circ$  к направлению прокатки. Такой микросдвиг приводит к дальнейшему уменьшению размеров зерна/субзерна и развитию микроструктуры пластинчатого типа при увеличении степени обжатия [10]. Увеличение числа проходов РКУП от 1 до 8 ( $1,2 < e < 9,2$ ) перед последующей прокаткой способствует уменьшению окончательно достижимого поперечного размера ламелей. Холодная прокатка после 4 проходов РКУП привела к уменьшению поперечного размера ламелей с  $300 \pm 20$  нм до  $180 \pm 20$  нм в состоянии РКУП4+ХП95 ( $e=8,1$ ). При этом холодная прокатка после 8 проходов РКУП привела к уменьшению размера ламелей с  $250 \pm 15$  нм до  $160 \pm 10$  нм в состоянии РКУП8+ХП95 ( $e=12,7$ ).

Число проходов РКУП также влияет на характер дислокационной структуры, сформированной при последующей прокатке. ХП образцов после двух проходов РКУП приводит к формированию в образцах ячеистой микроструктуры с высокой плотностью дислокаций, которые однородно распределены в теле ячеек (Рисунок 3.15, а).

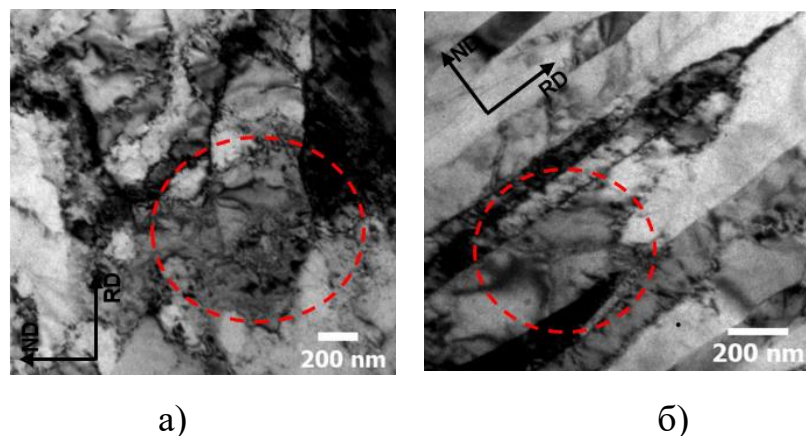
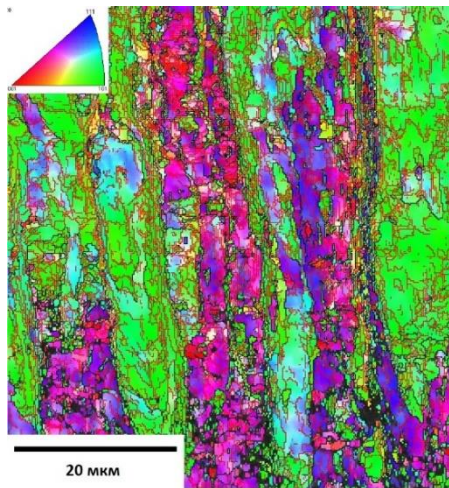
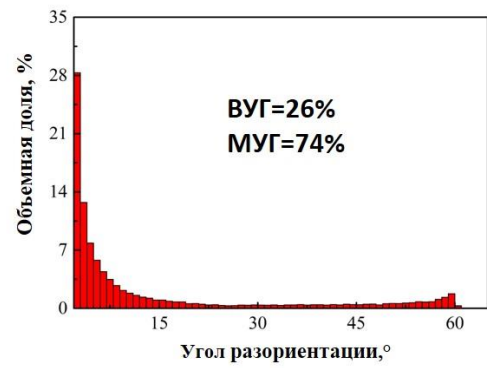


Рисунок 3.15 – Тонкая структура сплава Cu-0,5Cr:  
а) РКУП2+ХП60 ( $e=3,4$ ), б) РКУП8+ХП95 ( $e=12,7$ )

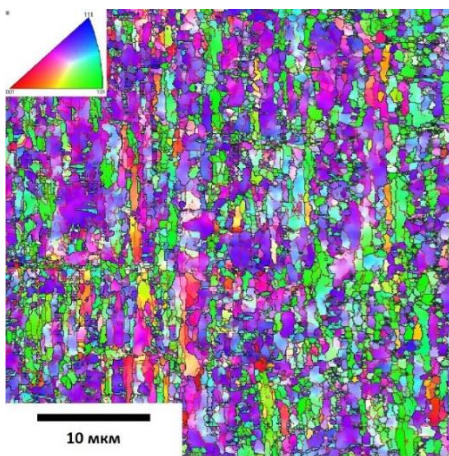
ХП образцов в комбинации с 8 проходами РКУП привела к формированию ячеистой микроструктуры с более тонкими и резкими границами, а тело ячеек оказалось свободным от дислокаций (Рисунок 3.15, б).



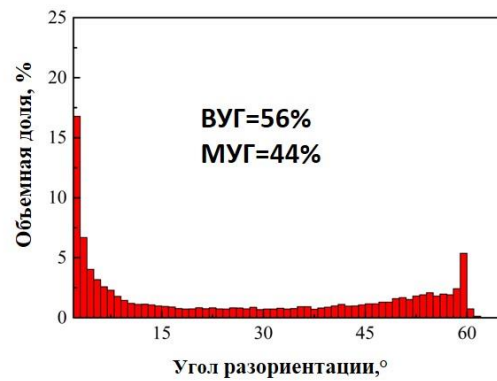
а)



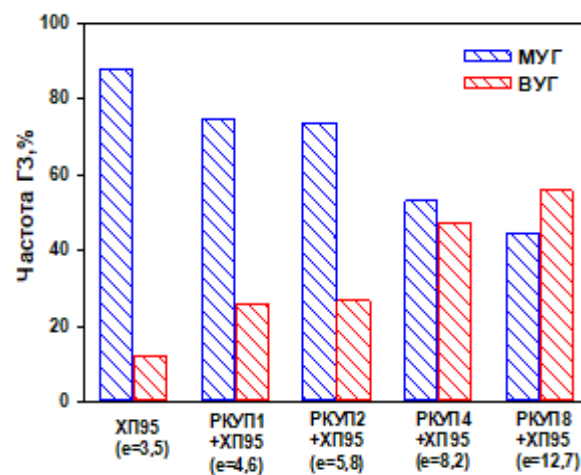
в)



б)



г)



д)

Рисунок 3.16 – Влияние РКУП на разориентацию ГЗ в сплаве Cu-0,5Cr, подвергнутом последующей ХП. Ориентационная карта структуры и распределение границ зерен после: а), б) РКУП1+ХП95 ( $\epsilon=4,6$ ) и в), г) РКУП8+ХП95 ( $\epsilon=12,7$ )

Изменение контраста границ говорит об увеличении разориентировки границ зерен/субзерен с МУГ на преимущественно ВУГ. Анализ методом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) с большой площади в продольном вертикальном сечении подтвердил, что увеличение числа проходов РКУП приводит к увеличению доли высокоугловых границ при последующей прокатке (Рисунок 3.16). Аналогичные зависимости для размера зерна и доли ВУГ наблюдались авторами в работах [19; 144].

Отличительной особенностью тонкой структуры после больших степеней деформации (4 и 8 проходов РКУП с высокими степенями обжатия при ХП) является формирование специфического контраста по границам структурных составляющих (Рисунок 3.17, а). С увеличением степени деформации наблюдалось увеличение доли границ с таким контрастом. Согласно работе [145], контраст на ГЗ может быть связан с выделением сегрегаций легирующих элементов.

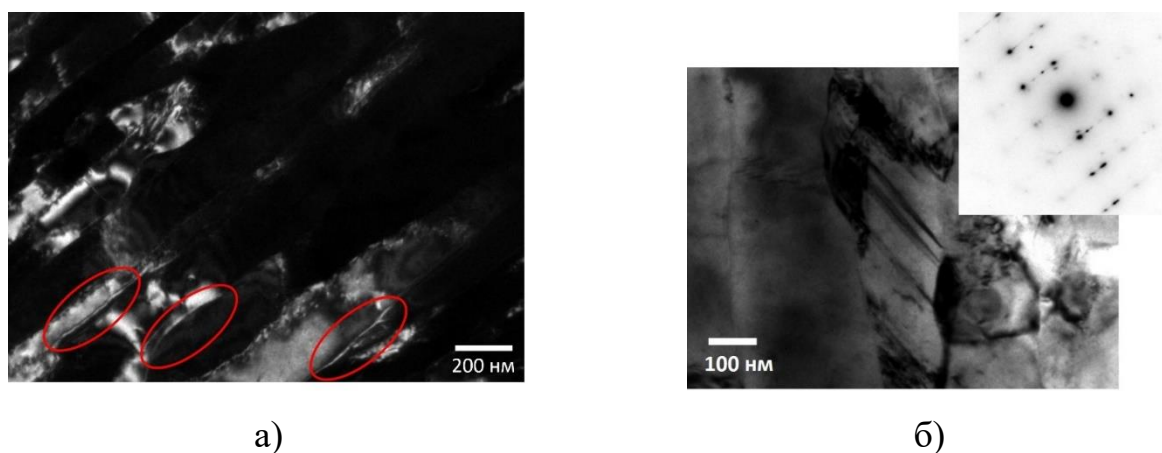


Рисунок 3.17 – Изображение тонкой структуры сплава Cu-0,5Cr после: а) РКУП8+95ХП ( $\epsilon=12,7$ ) (темное поле), б) РКУП4+95ХП ( $\epsilon=8,1$ )

Наличие дисперсной фазы и сегрегаций легирующих элементов по ГЗ свидетельствует об активизации процессов диффузии в материале, вызванной повышенной концентрацией вакансий и их увеличенной подвижностью при ИПД [138–140]. В случае, когда атомы примеси достаточно подвижны в комплексе с вакансией, вакансия захватывает примесный атом и движется к стоку. Там

избыточные вакансии исчезают, а атомы примеси остаются и образуют сегрегацию неравновесную, но достаточно стабильную из-за малой подвижности в отсутствии вакансии [146; 147]. Кроме того, дислокации также вносят значительный вклад в образование второй фазы. Они выступают в качестве «транспортной магистрали» для ускоренного перемещения атомов, поскольку коэффициент диффузии вдоль дислокаций на порядок выше, чем в кристаллической решетке, а большее количество дисперсных частиц после старения обнаружено в местах повышенного скопления дислокаций [148]. На ускорение диффузионных процессов также влияет уменьшение размеров зерен/субзерн [147].

Электронно-микроскопические исследования показали, что ХП с большими степенями обжатия приводит к образованию деформационных двойников в НС образцах (Рисунок 3.17, б).

В результате старения происходит распад пересыщенного твёрдого раствора с выделением наноразмерных частиц вторых фаз (Рисунок 3.18, а, б). Наблюдаемые наноразмерные частицы идентифицировали как хромовую ОЦК фазу. Как известно, частицы второй фазы зарождаются и эволюционируют в тесном взаимодействии с дефектной структурой [116; 149]. Как показали исследования методом ПЭМ, характер дислокационной структуры, сформировавшийся в результате РКУП и последующей прокатки, оказал значительное влияние на зарождение и развитие нанодисперсных частиц второй фазы. В результате ХП образцов, подвергнутых 1–2 проходам РКУП, в ячеистой структуре с высокой плотностью дислокаций формируются наночастицы, которые распределены однородно как в теле, так и по границам ячеек (Рисунок 3.18, а). ХП образцов после 4–8 проходов РКУП привела к формированию более крупных наночастиц, расположенных преимущественно по границам зерен, (Рисунок 3.18, б). Формирование наноразмерных частиц на границах зерен/субзерен может быть обусловлено несколькими механизмами. В одном случае вклад вносит объемная диффузия легирующих элементов, переходящая в зернограницную диффузию на заключительном этапе. Во втором случае атомы легирующих элементов переносятся скользящими дислокациями в границы зерен или субзерен, где в дальнейшем диффузионным путем образуются



новые наноразмерные частицы. При формировании НС состояния действуют оба механизма, а доля их вклада зависит от температуры и интенсивности процесса.

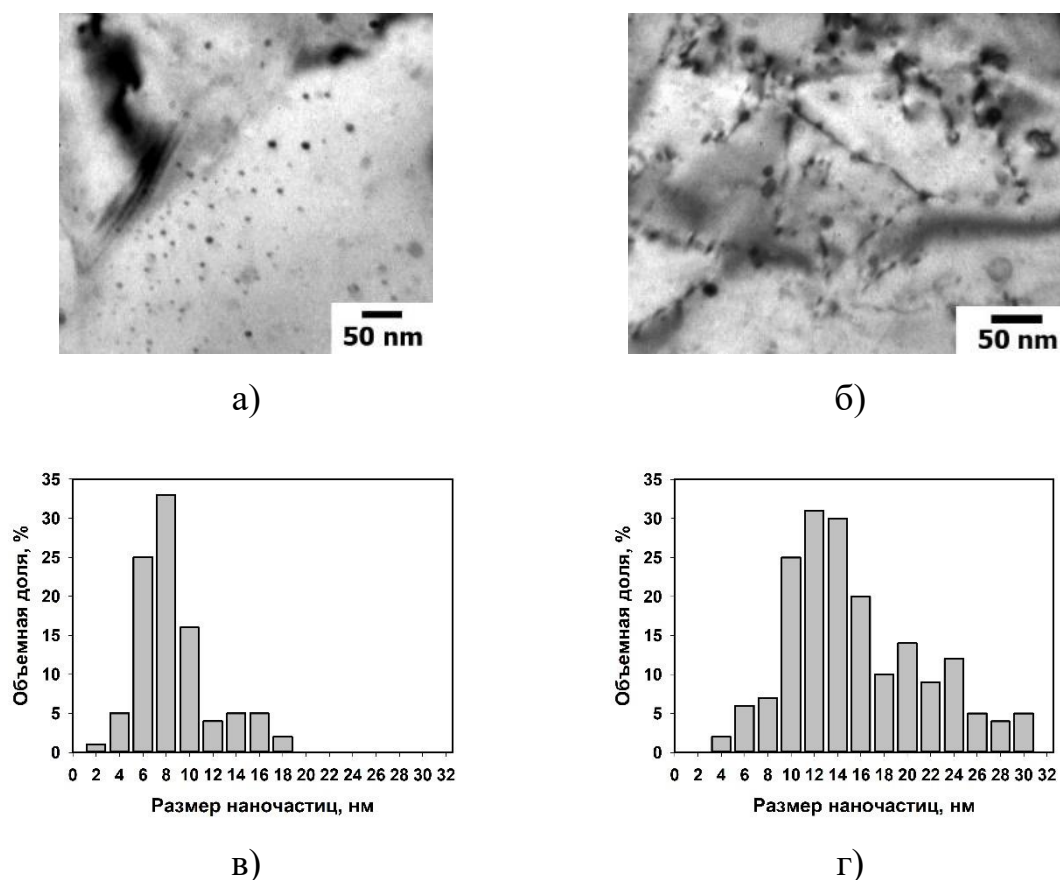


Рисунок 3.18 – Изображение тонкой структуры и гистограммы распределения дисперсных наночастиц в сплаве Cu-0,5Cr после:

а), в) РКУП2+ХП60 и старения ( $e=8,1$ );

б), г) РКУП8+95ХП и старения ( $e=12,7$ )

При этом стоит отметить, что увеличение степени деформации привело к смещению максимума в распределении частиц в сторону увеличения их размера (Рисунок 3.18, в, г) и увеличению среднего размера наночастиц. Зависимость размера наночастиц от степени деформации представлена на Рисунке 3.19.

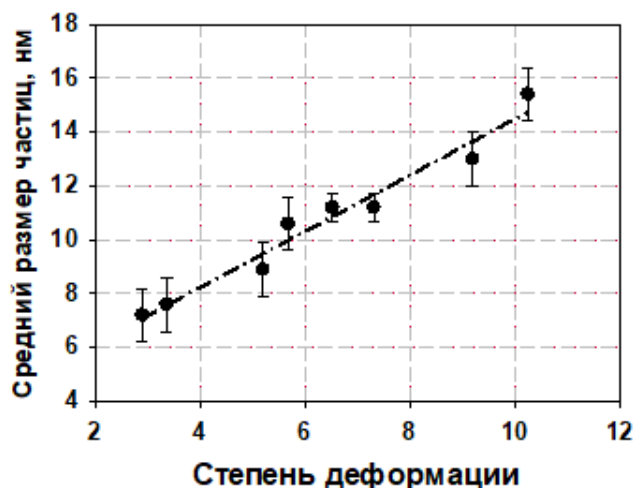


Рисунок 3.19 – Зависимость среднего размера дисперсных наночастиц от степени деформации в сплаве Cu-0,5Cr после старения

Одновременно в процессе старения происходят процессы возврата микроструктуры. Средний размер зерен/субзерен незначительно увеличивается.

*Рентгеноструктурный анализ.*

Рисунок 3.20 демонстрирует рентгенограммы, полученные для НС состояний после прокатки с максимальными степенями обжатия. Все рентгенограммы характеризуются набором максимумов с индексами Миллера (111), (200), (220), (311), типичными для металлов с ГЦК решеткой. Последующая прокатка с максимальными степенями обжатия НС состояний приводит к росту рентгеновских пиков (200), (220) и (311) и дальнейшему уширению, что связано с увеличением плотности накопленных дефектов.

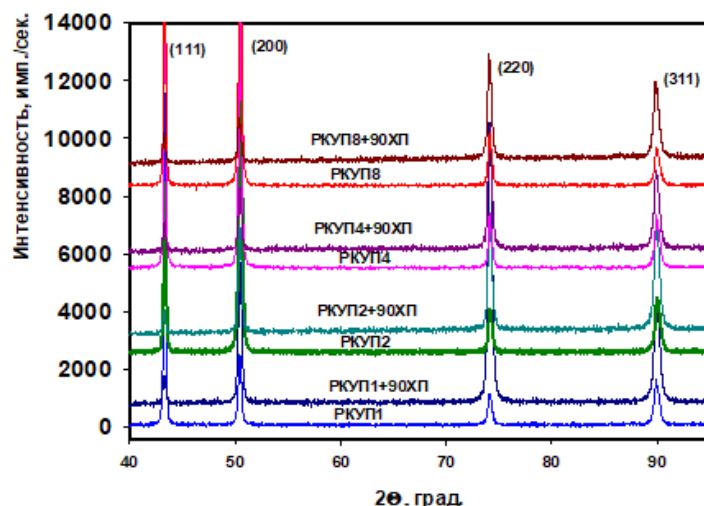
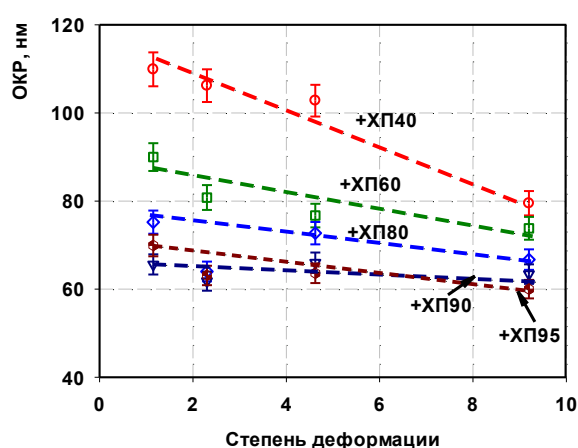


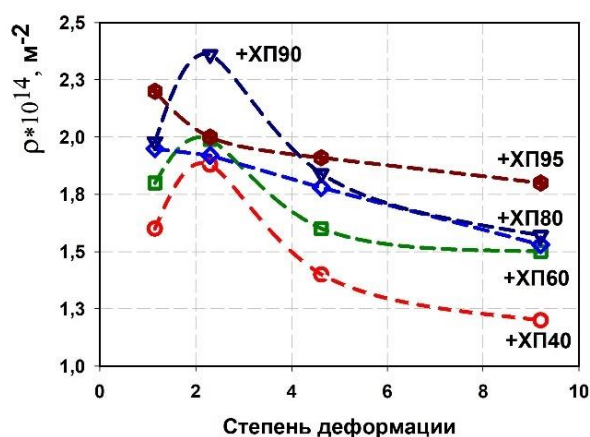
Рисунок 3.20 – Рентгенограммы сплава Cu-0,5Cr, подвергнутого РКУП+ХП

Количественные данные об изменениях микроструктуры в НС образцах при комбинированной схеме деформации РКУП+ХП представлены на Рисунке 3.21, в виде зависимостей ОКР и плотности дислокаций от степени деформации.

По мере увеличения степени обжатия при плоской прокатке размер ОКР уменьшается (Рисунок 3.21, а). Видно, что увеличение количества проходов РКУП влияет на скорость уменьшения размера ОКР при последующей прокатке.



а)



б)

Рисунок 3.21 – Зависимость размера ОКР (а), плотности дислокаций (б) от степени деформации при РКУП для различных степеней обжатия при ХП сплава Cu-0,5Cr



На Рисунке 3.21, б представлена зависимость плотности дислокаций от степени деформации при РКУП. При анализе графика можно выделить следующую тенденцию: ХП после 1–2 проходов РКУП, приводит к заметному увеличению среднего значения плотности дислокаций. Однако с увеличением числа проходов РКУП до 4–8 плотность дислокаций после ХП начинает снижаться [124; 134; 150].

Аналогичные экспериментальные данные ранее были получены в работе [151], где на чистой меди, подвергнутой ИПД кручением, получена зависимость значений плотности дислокаций от степени деформации, которая демонстрирует снижение после точки максимума. Это может быть связано с тем, что при уменьшении размера зерна взаимодействие между дислокациями и границами зерен и субзерен становится более значительным. В результате большая часть дислокаций перемещается в приграничные области за счет полей напряжений от границ, особенно от ступеней на границах и от тройных стыков [149]. В этих областях активно происходят процессы взаимодействия и аннигиляции дислокаций. Как следствие, ультрамелкие зерна имеют довольно свободную от дислокаций внутреннюю часть, как это наблюдается при помощи ПЭМ (Рисунок 3.16, б). Относительно большая объемная доля дислокационных стенок в зернах расходуется на увеличение разориентации между зернами (Рисунок 3.15).

ХП образцов с наноструктурой приводит к трансформации практически равноосной микроструктуры в ламеллярную. Минимальный поперечный размер зерна/сузерна 160 нм наблюдался в состоянии РКУП8+ХП95. В результате холодной прокатки образцов с наноструктурой наблюдается заметный рост доли ВУГ. Показано, что средний размер зерна/субзерна, сформированный при РКУП, оказывает значительное влияние на характер трансформации микроструктуры, плотность дислокаций и характер их распределения, и, как следствие, на морфологию и размер наночастиц, выделяющихся при распаде пересыщенного твердого раствора. Таким образом, можем выделить два типа сформированной микроструктуры:

2 тип формируется в результате ТМО2 (комплексной обработки в виде 1–2 проходов РКУП КЗ состояния с малой степенью деформации,  $e=1,2...2,3$ ,

последующей холодной прокатки и старения). Данный тип микроструктуры характеризовался формированием ячеистой микроструктуры, с высокой плотностью дислокаций, которые равномерно распределены в теле ячеек, увеличением доли ВУГ до 27%. В ходе старения наблюдалось выделение наночастиц с размером около 4 нм равномерно распределенных как в теле, так и по границам зерен/субзерен. Большое количество наночастиц, что способствует стабилизации микроструктуры в результате закрепления дислокаций. Полученную структуру будем называть «смешанной холоднокатаной (СМ+ХП)».

3 тип формируется в результате ТМОЗ (комплексной обработки в виде 4–8 проходов РКУП со степенью деформации ( $\epsilon=4,6\div9,2$ ), последующей прокатки и старения). Данный тип микроструктуры характеризуется формированием ячеистой микроструктуры с более тонкими и резкими границами и свободным от дислокаций телом ячеек, заметным рост доли ВУГ границ зерен до 56%. Минимальный поперечный размер зерна/субзерна, равный  $160\pm10$  нм наблюдался в состоянии РКУП8+ХП95. При последующем старении в структуре преобладали процессы возврата, средний размер выделившихся нанодисперсных частиц увеличился до 11 нм. Частицы преимущественно располагались по границам зерен. Данный тип микроструктуры будем называть «УМЗ холоднокатаной (УМЗ+ХП)».

### 3.4 Влияние холодной прокатки и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в крупнозернистом состоянии

На Рисунке 3.22 представлены изображения тонкой структуры образцов сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, после холодной прокатки со степенью обжатия 60% ( $\epsilon=1,06$ ). В результате прокатки формируется ячеистая дислокационная субструктура со средним размером ячеек  $250\pm10$  нм. Границы ячеек широкие и состоят из спутанных дислокационных линий [152; 153].

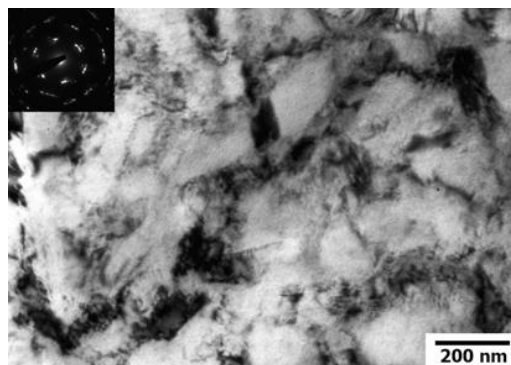


Рисунок 3.22 – Тонкая структура КЗ сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr после плоской прокатки со степенью обжатия 60% ( $e=1,06$ ). Продольное горизонтальное сечение. ПЭМ [152]

### 3.5 Влияние равноканального углового прессования и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в крупнозернистом состоянии

На Рисунке 3.23 показаны типичные микроструктуры, формирующиеся в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr в процессе РКУП.

РКУП по маршруту А приводит к формированию полосовой ультрамелкозернистой микроструктуры. После первого прохода размер зерна уменьшается до значений  $70 \pm 5$  мкм. В микроструктуре наблюдались параллельные полосы удлинённых субзерен с малоугловыми границами (Рисунок 3.23, а). В целом микроструктура, полученная после одного прохода РКУП, соответствует микроструктурам, описанным в работах [37; 86; 154]. Последующее увеличение числа проходов приводит к дальнейшему уменьшению поперечного размера зерен/субзерен до  $175 \pm 60$  нм после 4 проходов и  $125 \pm 50$  нм после 8 проходов РКУП [125]. Удлиненный характер зерен/субзерен сохранился, что является типичным для микроструктуры, сформированной в результате РКУП, реализованного по маршруту А [37; 86; 154]. Все изображения тонкой структуры показали, что сформированная микроструктура содержит высокую плотность дислокаций. Дислокации в микроструктуре распределены неравномерно. В некоторых зернах/субзеренах центральная часть остается довольно свободной от

дислокаций, а большинство дислокаций скапливается вблизи границ, что указывает на наличие высоких внутренних напряжений вблизи границ. С увеличением числа проходов РКУП границы становятся более тонкими и прямыми, что может быть связано с увеличением угла их разориентировки (Рисунок 3.23, в, г).

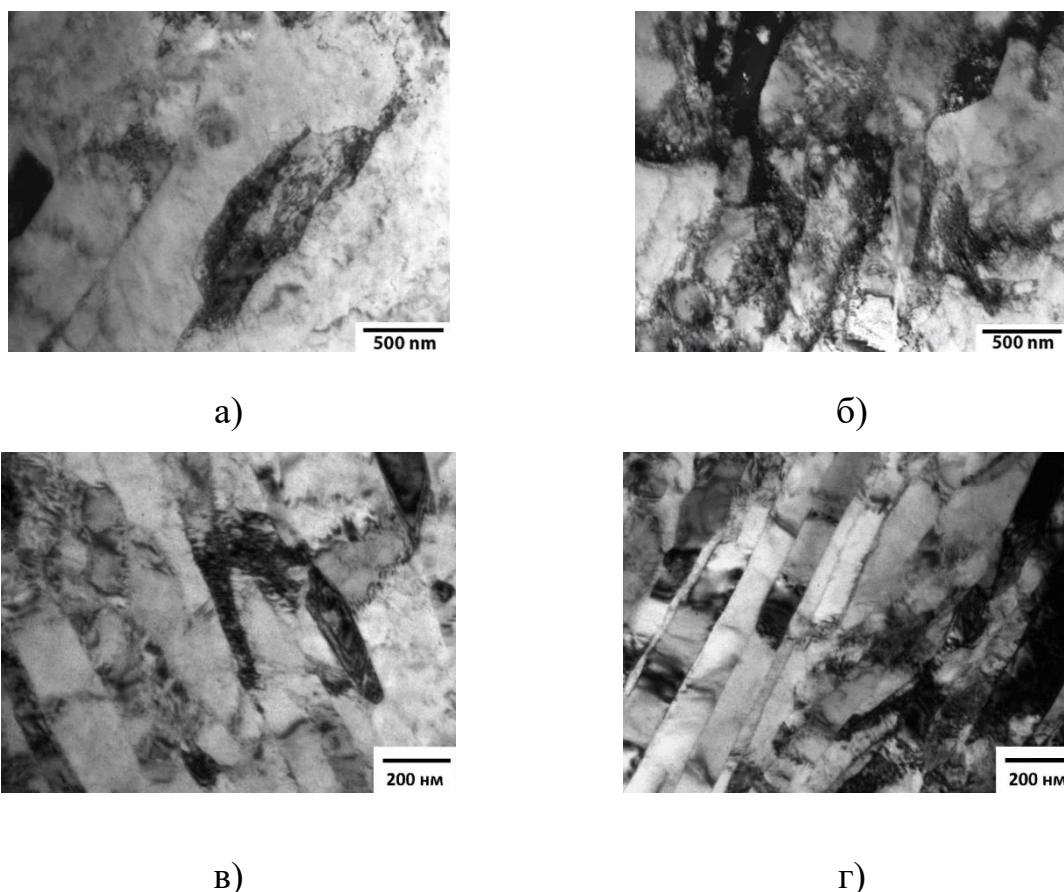


Рисунок 3.23 – Тонкая структура КЗ сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr после: а) РКУП1 ( $e=0,8$ ), б) РКУП2 ( $e=1,6$ ), в) РКУП4 ( $e=3,2$ ), г) РКУП8 ( $e=6,4$ ).

Продольное вертикальное сечение. ПЭМ [125]

Электронно-микроскопический анализ показал наличие небольшого количества деформационных двойников в образцах после РКУП8 ( $e=6,4$ ) (Рисунок 3.24).

Высокая плотность дефектов кристаллической структуры ускоряет диффузионные процессы в материале и создает условия для возникновения начальных стадий разложения твердого раствора. Цирконий, который имеет

больший атомный радиус, чем медь, может образовывать сегрегации на дефектах кристаллической структуры, что приводит к образованию частиц [68].

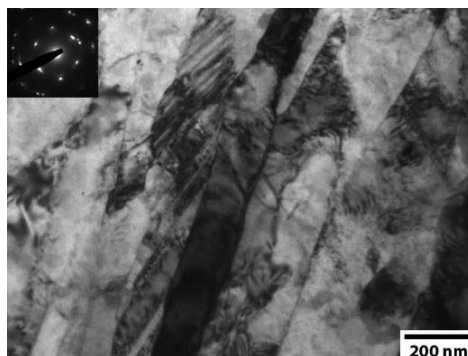


Рисунок 3.24 – Тонкая структура сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, РКУП8 ( $e=6,4$ ) [155]

Исследование структуры методом ПЭМ показало наличие в тонкой структуре наноразмерных частиц с размером около 3–5 нм [152; 153; 156]. Согласно результатам исследований [2; 68], посвященных микроструктуре и фазовым превращениям в сплавах Cu-Cr-Zr, эти частицы могут представлять собой выделения, обогащенные хромом и цирконием, с составом  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ .

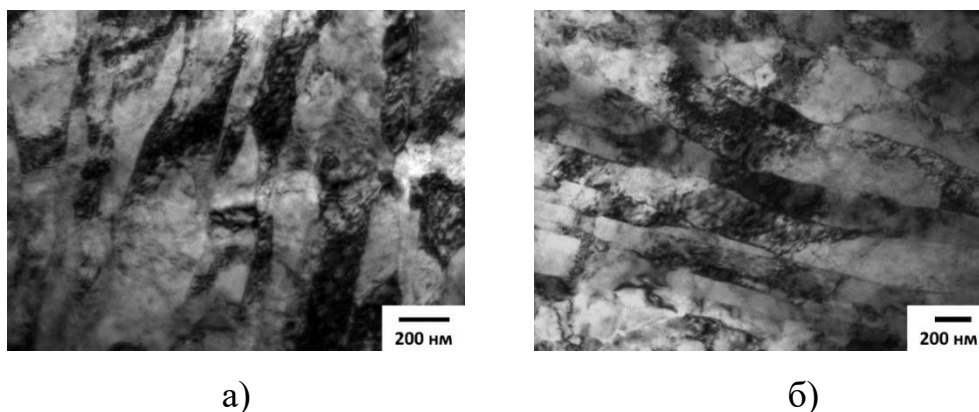


Рисунок 3.25 – Тонкая структура УМЗ сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr после:  
а) РКУП4+ТО ( $e=3,2$ ), б) РКУП 8+ТО ( $e=6,4$ ) [156]

Старение образцов после 4 проходов РКУП ( $e=3,2$ ) (состояние РКУП4+ТО) несущественно повлияло на морфологию и размер структурных компонентов (Рисунок 3.25, а). Средний размер зерна/субзерна не изменился и составил  $180 \pm 20$

нм. В образцах после 8 проходов РКУП ( $e=6,4$ ) (состояние РКУП8+ТО) (Рисунок 3.25, б) старение привело к активизации процессов возврата и увеличению среднего размера зерна/субзерна с  $125 \pm 15$  нм до  $176 \pm 20$  нм.

В структуре всех исследованных образцов наблюдается большое количество наночастиц, средний размер которых изменяется от 7 до 10 нм. Частицы располагаются неоднородно как в теле, так и по границам зерен.

### 3.6 Влияние холодной прокатки и старения на микроструктуру сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr после равноканального углового прессования

Анализ тонкой структуры образцов, подвергнутых РКУП и ХП показал, что формируется сильно деформированная структура с высокой плотностью дислокаций и размытыми границами (Рисунок 3.26), что свидетельствует о высоком уровне искажений кристаллической решетки в приграничных областях, [36; 128]. Следует отметить, что с увеличением степени деформации не происходит существенного увеличения плотности дефектов. В местах скопления дислокаций видны наноразмерные частицы вторых фаз размером  $\approx 5$  нм. Вероятно, эти частицы являются препятствием для движения дислокаций, что приводит к дополнительному упрочнению материала. Электронограммы характерны для ультрамелкозернистых структур.

Последующее старение не приводит к существенным изменениям в микроструктуре образцов, подвергнутых РКУП+ХП. В микроструктуре всех исследованных образцов наблюдается большое количество наноразмерных частиц, средний размер которых изменяется от 8 до 12 нм. Следует отметить, что в состояниях после комбинированной деформации (РКУП4+ХП ( $e=4,1$ ), РКУП8+ХП ( $e=7,3$ )) частицы располагаются более плотно и имеют больший размер.

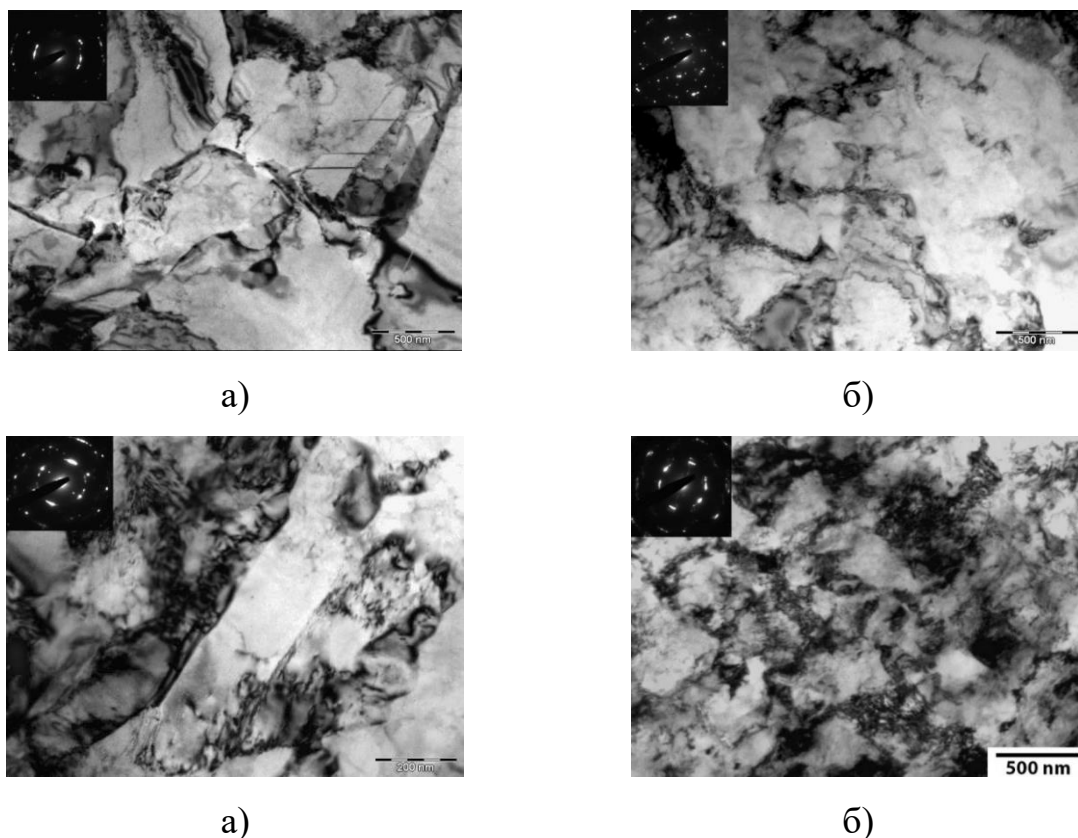
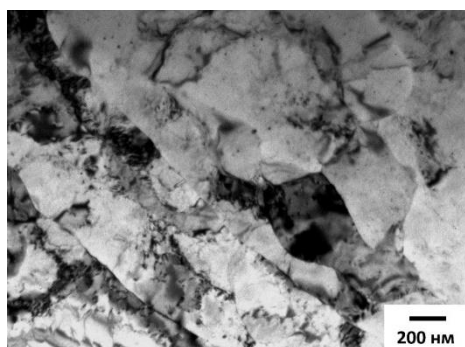


Рисунок 3.26 – Тонкая структура после ХП сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в состояниях после: а) одного прохода РКУП ( $\epsilon=0,8$ ); б) двух проходов РКУП ( $\epsilon=1,6$ ), в) четырех проходов РКУП ( $\epsilon=3,2$ ), г) восьми проходов ( $\epsilon=6,4$ ).

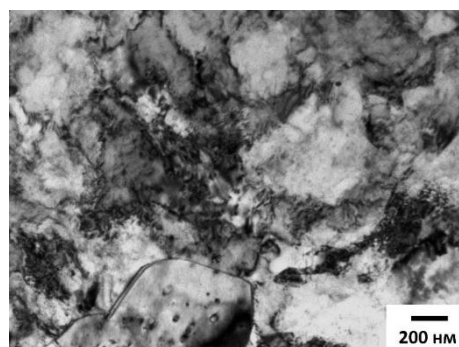
Поперечное горизонтальное сечение. ПЭМ

Это можно объяснить достигаемой при ХП высокой плотностью дислокаций, являющихся центрами зародышеобразования в процессе распада пересыщенного твердого раствора [157]. Высокая плотность дислокаций обеспечивает большое количество центров зародышеобразования и более высокую скорость выпадения из твердого раствора и роста частиц.

Следует отметить, что после старения во всех состояниях сохраняется высокая плотность дислокаций, хотя ниже, чем в деформированных состояниях. Такое снижение вызвано аннигиляцией дислокаций, в то же время сохранение высокой плотности дислокаций обусловлено тем, что дисперсные частицы препятствуют их движению.



а)



б)

Рисунок 3.27 – Тонкая структура сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr после:

а) РКУП4+ХП+ТО ( $\epsilon=3,2$ ); б) РКУП8+ХП+ТО ( $\epsilon=7,3$ )

#### *Рентгеноструктурный анализ.*

На рисунке 3.28 представлены рентгенограммы сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в различных состояниях. Рентгенограммы характеризуются набором типичных для металлов с ГЦК решеткой максимумов с индексами Миллера (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420). В исходном состоянии высока интенсивность пиков (111), (200), (220). Последующая деформация приводит к перераспределению интенсивностей пиков, что непосредственно связано с формированием кристаллографической текстуры и физическим уширением, благодаря уменьшению размеров ОКР и увеличению микроискажений кристаллической решетки. В случае плоской прокатки растут интенсивности максимумов (111), (200) и (220), расположенных при малых углах на рентгенограмме. В случае РКУП также происходит перераспределение интенсивностей и уширение рентгеновских пиков. Последующая прокатка состояний, подвергнутых РКУП приводит к дальнейшему уширению рентгеновских пиков, что связано с увеличением плотности накопленных дефектов.



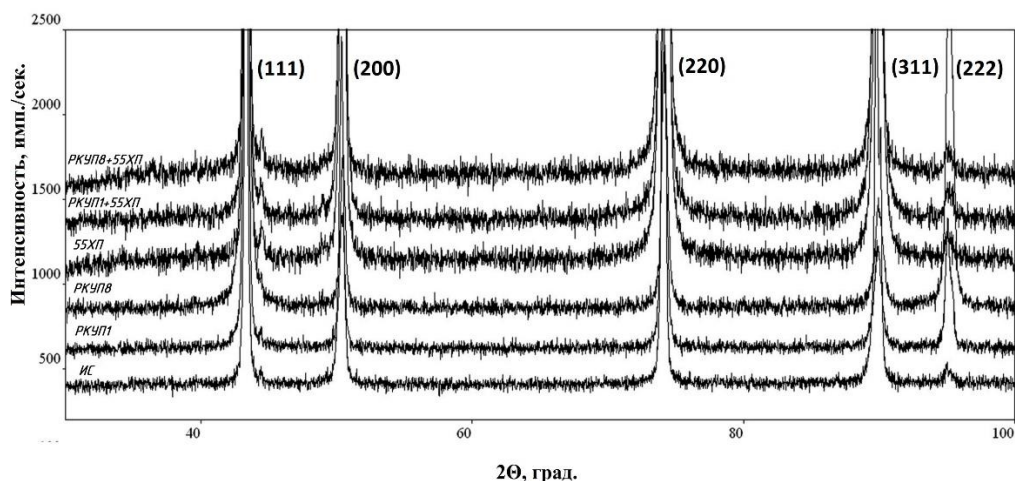


Рисунок 3.28 – Рентгенограммы сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в различных состояниях [158]

В результате анализа рентгенограмм определили параметры тонкой структуры сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в исследуемых структурных состояниях. В исходном состоянии параметр решетки составил 3,6168(4) Å (Таблица 3.2), что значительно больше параметра решетки чистой меди 3,6050 Å [1]. Это говорит о растворении атомов Cr и Zr в медной матрице.

Таблица 3.2 – Параметры микроструктуры сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в различных структурных состояниях [158]

Состояние	$a$ , Å	ОКР, нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ , %	$\rho$ , $10^{14} \text{ м}^{-2}$
Исходное состояние	3,6168(4)	94	0,086	0,01
РКУП1	3,6190(1)	45	0,155	4,7
РКУП2	3,6198(4)	42	0,184	5,9
РКУП4	3,6203(2)	41	0,237	7,8
РКУП8	3,6212(3)	39	0,244	8,5

В результате первого прохода РКУП параметр решётки медной матрицы увеличивается до 3,6190(1) Å. Это может быть связано с формированием высоких

внутренних напряжений. Последующее увеличение числа проходов РКУП приводит к закономерному росту параметра решетки до 3,6212(3) Å.

При этом микроискажения  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  увеличиваются с 0,155 после 1 прохода РКУП ( $e=0,8$ ) до 0,244 после РКУП8 ( $e=6,4$ ), размер ОКР уменьшается с 94 нм до 39 нм (Рисунок 3.29, б).

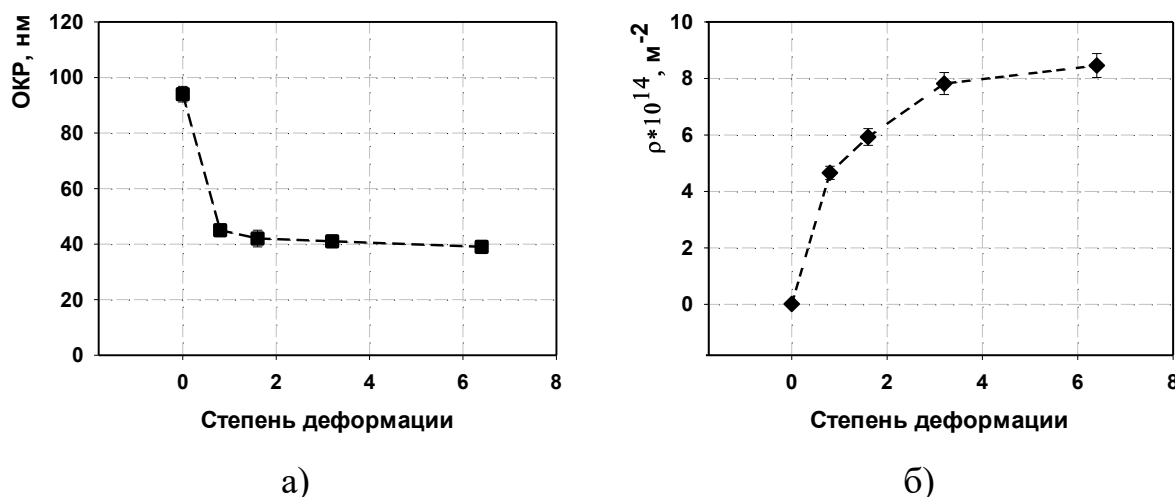


Рисунок 3.29 – Зависимость размера ОКР (а), плотности дислокаций (б) – от накопленной степени деформации после РКУП в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr

Прокатка КЗ состояния приводит к увеличению параметра решетки до 3,6189(1)Å (Таблица 3.3). Это может говорить о растворении атомов хрома, а также увеличении степени дефектности структуры. После прокатки микроискажения увеличиваются до 0,16%, ОКР уменьшается до 52 нм.

Прокатка состояний, подвергнутых РКУП, приводит к монотонным изменениям микроструктуры. В частности, увеличение числа проходов при РКУП с одного до восьми приводит к росту параметра решетки с 3,6203(2)Å до 3,6209(2)Å (Таблица 3.2).

При этом заметно уменьшается размер ОКР с 52 нм до 37 нм, что свидетельствует об эффективном измельчении микроструктуры (Рисунок 3.30, а). По мере увеличения степени деформации при плоской прокатке размер ОКР

уменьшается, увеличиваются микроискажения кристаллической решетки  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  и плотность дислокаций  $\rho$  (Рисунок 3.30, б).

Таблица 3.3 – Параметры микроструктуры сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr в различных структурных состояниях [158]

Состояние	a, Å	ОКР, нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , %	$\rho$ , $10^{14} \text{ м}^{-2}$
ХП60	3,6189(1)	52	0,16	4,1
РКУП1+ХП60	3,6203(2)	41	0,189	6,2
РКУП2+ХП60	3,6201(2)	39	0,223	7,7
РКУП4+ХП60	3,6206(2)	38	0,246	8,8
РКУП8+ХП60	3,6209(2)	37	0,233	8,5

В результате РСА было установлено, что параметр решетки сплава Cu-0,5Cr после старения уменьшается во всех состояниях и приближается к параметру решетки чистой меди 3,6150 Å [1,54].

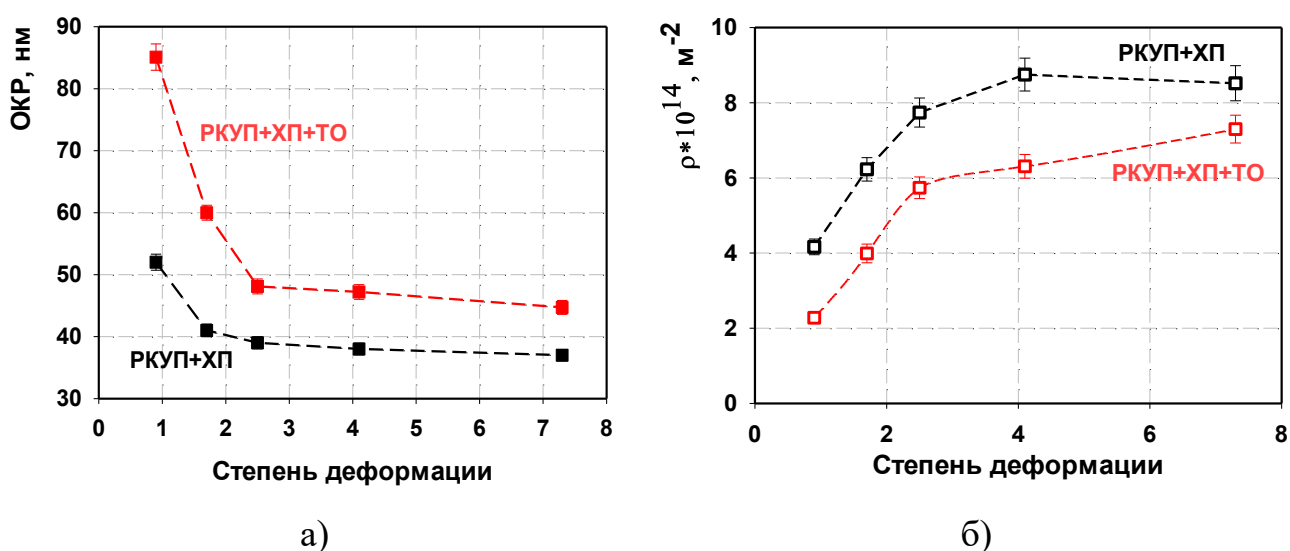


Рисунок 3.30 – Зависимость размера ОКР (а), плотности дислокаций (б) от степени деформации в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr, подвергнутом РКУП+ХП+ТО

В результате РСА установлено, что уменьшение среднего размера зерна/субзерна во время старения сопровождается значительным снижением плотности дислокаций на 30–32% (Рисунок 3.30, б) и увеличением размера ОКР на 10–20% (Рисунок 3.30, а) в зависимости от степени приложенной деформации. Аналогичные зависимости наблюдаются для сплава Cu-0,5Cr.

### 3.7 Феноменологическая модель трансформации микроструктуры в ходе холодной прокатки и последующего старения образцов в крупнозернистых и наноструктурных состояниях

По результатам проведенных исследований эволюции микроструктуры после холодной прокатки образцов в КЗ и УМЗ состояниях, а также последующего старения предложена модель трансформации микроструктуры, в которой отражается взаимосвязь сформированной в результате ИПД микроструктуры и морфологии выделения частиц. Данная модель позволяет понимать физические процессы, происходящие в материалах в результате ИПД обработок и предсказывать свойства материала на основе сформированной микроструктуры. Это дает возможность в дальнейшем подбирать более эффективный режим ТМО для достижения заданного уровня свойств материала.

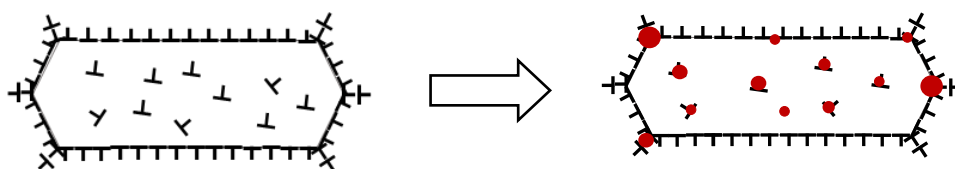


Рисунок 3.31 – Схематическое представление трансформации микроструктуры образцов в КЗ состоянии в ходе ХП с и последующего старения

В результате ХП КЗ состояния формируется хорошо развитая ячеистая микроструктура. Стенки ячеек несовершенные, состоят из спутанных

дислокационных линий, что говорит об их малом угле разориентировки. Дислокации равномерно распределены внутри ячейки с равномерной плотностью. Последующее старение приводит к распаду пересыщенного твердого раствора, частицы второй фазы выделяются неоднородно как в теле, так и вдоль границ ячеек (Рисунок 3.32).

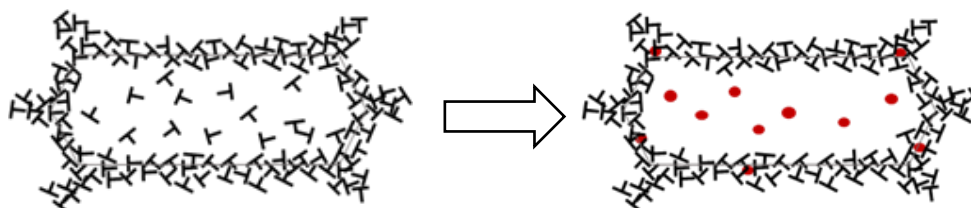


Рисунок 3.32 – Схематическое представление трансформации микроструктуры в ходе РКУП+ХП с большими степенями деформации ( $e < 5$ ) и последующем старении

В результате предварительного РКУП (1-2 прохода) в сочетании с последующей ХП при промежуточных степенях деформации ( $1,8 < e < 5$ ) формируется ячеистая микроструктура с высокой плотностью дислокаций, распределенных однородно в теле ячеек. Границы ячеек становятся более узкими по сравнению с холоднокатаным КЗ состоянием и упорядоченными, что связано с увеличением угла разориентировки их границ (доля ВУГ увеличивается до 56%, Рисунок 3.15). При этом сохраняется повышенная плотность дислокаций в теле зерен/субзерен. В результате увеличивается количество центров зарождения вторых фаз. При последующем старении происходит зарождение однородно распределённых мелких частиц. Частицы расположены равномерно как в теле зерна, так и на границах зерен (Рисунок 3.33). Появление данных частиц приводит к дополнительному увеличению прочности данных состояний.

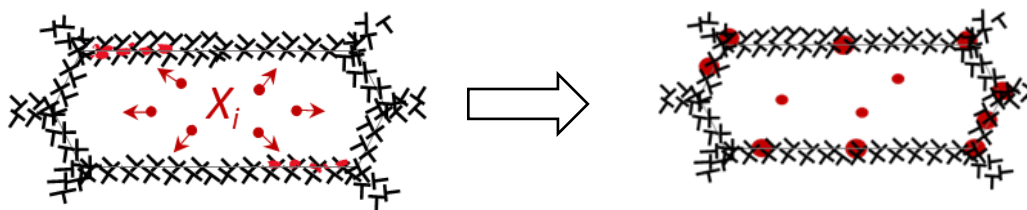


Рисунок 3.33 – Схематическое представление трансформации микроструктуры в ходе РКУП+ХП с большими степенями накопленной деформации ( $e > 5$ ) и последующем старении

При дальнейшем увеличении степени деформации РКУП+ХП ( $e > 5$ ) уменьшается средний размер зерна/субзерна, что способствует увеличению скорости протекания диффузионных процессов: дислокации успевают переместиться в границы ячеек, вероятность их аннигиляции на границах увеличивается, что приводит к возрастанию угла разориентировки границ ячеек и уменьшению их толщины. При этом границы становятся источниками избыточных вакансий, которые и диффундируют вглубь ячеек, а легирующие элементы перемещаются в направлении границ ячеек, оставляя очищенным тело ячеек. Это приводит к зарождению частиц вторых фаз, которые зарождаются преимущественно на границах ячеек, а также быстрее коагулируют. Таким образом, формируется новый тип микроструктуры с мелким зерном, высокоугловыми границами, свободными от дислокаций областями внутри зерен/субзерен, крупными частицами, расположенными в ГЗ.

### 3.8 Выводы по главе

В результате проведенных исследований и анализа эволюции микроструктуры сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr было установлено, что добавка циркония не оказывает существенного влияния на общую тенденцию

формирования микроструктуры. Микроструктурные особенности в обеих системах развивались сходным образом, что позволило выделить три основных типа структур, сформированных в результате комплексной деформации и термической обработки.

1 тип «крупнозернистая холоднокатаная» формировался в результате ТМО1 (холодной прокатки крупнозернистого состояния и последующего старения). Холодная прокатка привела к формированию типичной ламеллярной микроструктуры, ориентированной вдоль направления деформации. Средний поперечный размер зерен/субзерен уменьшился до 200 нм после ХП95. Сформированная микроструктура отличалась высокой плотностью дислокаций, равной  $2,58 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  и преимущественно МУГ границами зерен, доля которых достигла 88%. Последующее старение приводит к распаду пересыщенного твердого раствора, о чем свидетельствует уменьшение параметра решетки и выделение наноразмерных частиц со средним размером  $8 \pm 1 \text{ нм}$ . Также старение холоднокатанных КЗ образцов привело к увеличению средней ширины границ зерен/субзерен, размер ламелей увеличился до  $380 \pm 30 \text{ нм}$ , плотность дислокаций уменьшилась на 30–32% и увеличился размер ОКР на 10–20% в зависимости от состояния.

2 тип «смешанная холоднокатаная» формируется в результате ТМО2 (комплексной обработки в виде 1–2 проходов РКУП КЗ состояния с малой степенью деформации,  $e=1,15 \dots 2,3$ , последующей холодной прокатки и старения). В начале в результате РКУП КЗ состояния сформировалось наноструктурное состояние, характеризующееся УМЗ структурой с наночастицами. По мере увеличения числа проходов РКУП от 1 до 2, средний размер зерна/субзерна уменьшился с  $95 \pm 9 \text{ мкм}$  до  $420 \pm 40 \text{ нм}$ . Напротив, плотность дислокаций быстро возросла до  $1,2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  после 2 проходов РКУП и оставалась неизменной вплоть до 8 проходов РКУП. При формировании УМЗ структуры в сплаве ускорились диффузионные процессы, в ходе которых образовались наноразмерные частицы размером около 4 нм, и наблюдалось закономерное уменьшение параметра решетки. ХП образцов с УМЗ структурой привело к трансформации

микроструктуры в ламеллярную. Доля ВУГ увеличилась до 27%. Последующее старение привело к выделению большого количества наночастиц, что способствует стабилизации микроструктуры в результате закрепления дислокаций.

3 тип «УМЗ холоднокатаная» сформировался в результате ТМОЗ (комплексной обработки в виде 4–8 проходов РКУП со степенью деформации ( $e=4,6 \div 9,2$ ), последующей прокатки и старения). ХП образцов с УМЗ структурой привела к трансформации практически равноосной микроструктуры в ламеллярную. Минимальный поперечный размер зерна/субзерна, равный  $160 \pm 10$  нм, наблюдался в состоянии РКУП8+ХП95. В результате холодной прокатки образцов с УМЗ структурой наблюдался заметный рост доли ВУГ границ зерен до 56%. При последующем старении в структуре преобладали процессы возврата, средний размер выделившихся нанодисперсных частиц увеличился до 11 нм. Частицы преимущественно располагались по границам зерен.

По результатам проведенных экспериментальных исследований эволюции микроструктуры в результате ХП, РКУП, комбинации РКУП и ХП, а также последующего старения предложена модель трансформации микроструктуры, в которой отражается взаимосвязь полученной в результате ИПД микроструктуры и морфологии выделившихся наночастиц. Данная модель позволила понять физические процессы, происходящие в материалах в результате ИПД обработок, и предсказать свойства материала на основе сформированной микроструктуры. Это дает возможность в дальнейшем подбирать более эффективные режимы ТМО для достижения заданного уровня свойств материала.



## **ГЛАВА 4. ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ МЕДНЫХ СПЛАВАХ Cu-0,5Cr И Cu-0,5Cr-0,2Zr, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

В предыдущей главе установлены и проанализированы закономерности формирования микроструктуры в сплавах систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr в результате ТМО, включающей РКУП, ХП и старение. Показано влияние степени предварительной деформации ИПД на формирование трех основных типов микроструктуры при последующей прокатке и старении. Установлено, что данные типы структуры отличались не только размерами зёрен и наночастиц, но и распределением плотности дислокаций, сегрегаций атомов легирующих элементов и характером ГЗ. Такие изменения в структуре приводят к значительному изменению прочностных характеристик сплавов. В данной главе излагаются результаты исследований деформационного поведения сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr. Также проведен анализ влияния различных структурных особенностей на прочностные характеристики этих сплавов.

### **4.1 Влияние холодной прокатки и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr**

Механические характеристики сплава Cu-0,5Cr, подвергнутого холодной прокатке с различными степенями обжатия от 40% до 95%, приведены в Таблице 4.1 и на Рисунках 4.1, а, б. В ИС микротвердость составляла  $71 \pm 2$  HV. С ростом степени обжатия до 95% (ХП95,  $\epsilon=3,5$ ) значение микротвердости возросло до  $146 \pm 5$  HV, что в 2 раза больше по сравнению с ИС (Таблица 4.1). Следует отметить, что после 40% ( $\epsilon=0,6$ ) обжатия при прокатке микротвердость резко возрастает, при дальнейшем увеличении степени обжатия наступает насыщение и микротвердость изменяется незначительно.

Таблица 4.1 – Механические характеристики сплава Cu-0,5Cr после холодной прокатки

Состояние	$\epsilon$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ИС	0	$71 \pm 2$	$160 \pm 10$	$60 \pm 5$	$42 \pm 2$
ХП40	0,6	$122 \pm 2$	$320 \pm 20$	$310 \pm 10$	$16 \pm 2$
ХП60	1,1	$138 \pm 6$	$370 \pm 3$	$365 \pm 10$	$14 \pm 1$
ХП80	1,9	$143 \pm 4$	$385 \pm 11$	$360 \pm 5$	$13 \pm 2$
ХП90	2,7	$145 \pm 5$	$440 \pm 10$	$425 \pm 15$	$12 \pm 1$
ХП95	3,5	$146 \pm 5$	$478 \pm 17$	$470 \pm 20$	$7 \pm 2$

Результаты, полученные в ходе механических испытаний на растяжение, коррелируют с результатами измерения микротвердости (Таблица 4.1). В ИС временное сопротивление сплава составляло  $160 \pm 10$  МПа, предел текучести  $60 \pm 5$  МПа. Увеличение степени обжатия приводит к значительному изменению прочностных и пластических характеристик (Рисунок 4.1). Так временное сопротивление достигло значения  $480 \pm 17$  МПа, а предел текучести  $470 \pm 20$  МПа после прокатки со степенью обжатия 95% ( $\epsilon=3,5$ ). Полученные результаты согласуются с известными результатами исследований, проведенных на сплаве Cu-0,5Cr, [26].

Упрочнение при увеличении степени обжатия при ХП до 95% ( $\epsilon=3,5$ ) сопровождалось снижением пластичности от 42% в исходном состоянии до 7% в состоянии ХП95 (Рисунок 4.1, б).

Как показали данные структурных исследований, увеличение степени обжатия при ХП сопровождалось уменьшением среднего поперечного размера зерна/субзерна до  $200 \pm 13$  нм ( $\epsilon=3,5$ ), а также ростом плотности дислокаций до  $2,1 \cdot 10^{14}$  м<sup>-2</sup>. Эти изменения в микроструктуре материала приводят к взаимосвязанному увеличению прочности и снижению пластичности. Таким образом, уменьшение размера зерен/субзерен и высокая плотность дислокаций

способствуют улучшению прочности, однако одновременно ограничивают способность материала к пластической деформации.

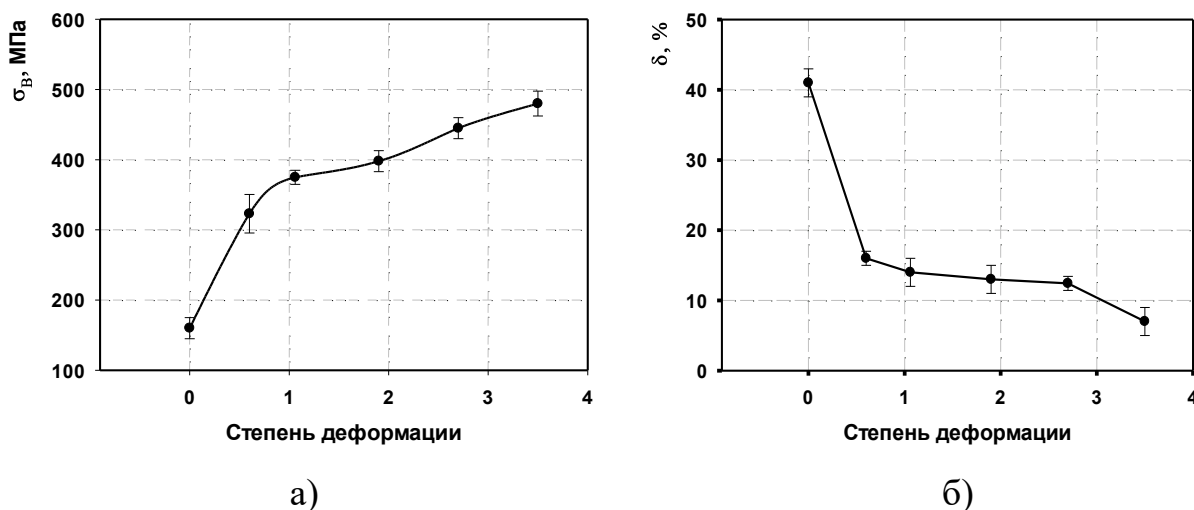


Рисунок 4.1 – Изменение временного сопротивления (а) и относительного удлинения (б) в зависимости от степени деформации при ХП сплава Cu-0,5Cr

В Таблице 4.2 приведены результаты исследований механических свойств сплава Cu-0,5Cr после холодной прокатки и старения при 425°С в течение 40 мин.

Таблица 4.2 – Механические характеристики сплава Cu-0,5Cr после холодной прокатки и старения

Состояние	$e$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ХП40+ТО	0,6	$145 \pm 2$	$407 \pm 14$	$370 \pm 10$	$16 \pm 2$
ХП60+ТО	1,06	$154 \pm 2$	$403 \pm 14$	$365 \pm 10$	$15 \pm 1$
ХП80+ТО	1,9	$153 \pm 4$	$430 \pm 16$	$400 \pm 5$	$16 \pm 2$
ХП90+ТО	2,7	$161 \pm 1$	$470 \pm 17$	$410 \pm 15$	$16 \pm 1$
ХП95+ТО	3,5	$160 \pm 2$	$480 \pm 16$	$443 \pm 20$	$14 \pm 2$

Последующее старение после деформации способствует повышению прочностных характеристик ( $HV$ ,  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ) и росту относительного удлинения после разрыва.

Максимальные значения были достигнуты для состояний ХП95+ТО ( $e=3,5$ ), и составили  $\sigma_B=480$  МПа,  $\sigma_{0,2}=465$  МПа,  $\delta=14$  %. Как показали результаты структурных исследований, в процессе старения протекают два конкурирующих процесса. С одной стороны, происходят процессы возврата, сопровождающиеся увеличением среднего размера зерна/субзерна до  $380 \pm 30$  нм, способствующие разупрочнению. С другой стороны, имеет место распад пересыщенного твердого раствора, сопровождающийся выделением хромовых наночастиц и способствующий упрочнению. Таким образом, эффект разупрочнения был скомпенсирован процессами дисперсионного упрочнения, что позволило сохранить уровень прочности материала и одновременно увеличить его пластичность.

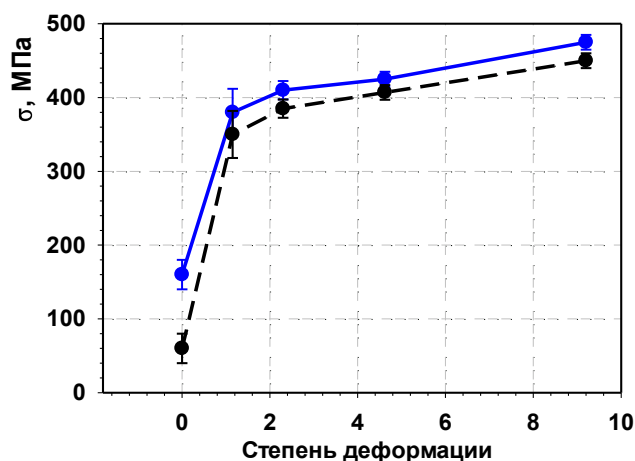
#### 4.2 Влияние равноканального углового прессования и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr

В Таблице 4.3 и на Рисунке 4.2 приведены результаты измерения микротвердости и механических испытаний на растяжение образцов сплава Cu-0,5%Cr, подвергнутого РКУП с разным числом проходов. Формирование фрагментированной структуры и значительное уменьшение среднего размера зерна/субзерна после первого прохода РКУП привело к увеличению микротвердости с  $71 \pm 2$  HV (ИС, Таблица 4.1) до  $116 \pm 1$  HV ( $e=1,15$ ). Дальнейшее преобразование микроструктуры в УМЗ структуру и уменьшение среднего размера зерна/субзерна до 250 нм после 8 проходов РКУП ( $e=9,2$ ) приводит к увеличению микротвердости до  $148 \pm 2$  HV, что в 2 раза больше по сравнению с ИС. Результаты, полученные в ходе механических испытаний на растяжение, коррелируют с результатами измерения микротвердости (Таблица 4.3).

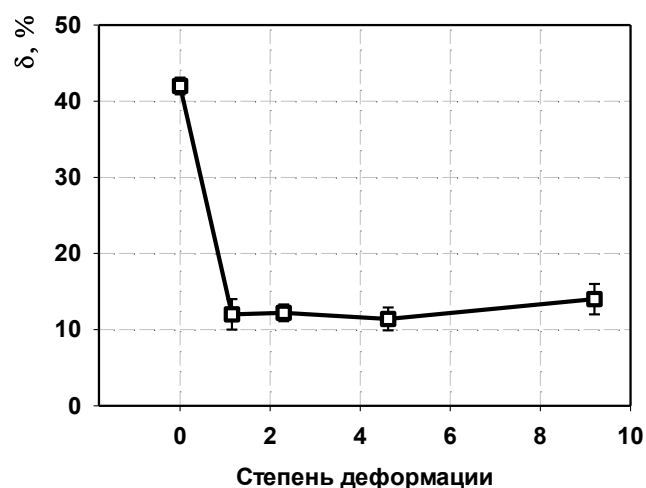
Таблица 4.3 – Механические характеристики КЗ сплава Cu-0,5Cr после РКУП

Состояния	$\epsilon$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
РКУП1	1,15	$116 \pm 1$	$360 \pm 31$	$350 \pm 10$	$12 \pm 2$
РКУП2	2,3	$125 \pm 1$	$410 \pm 12$	$385 \pm 7$	$13 \pm 2$
РКУП4	4,6	$139 \pm 2$	$425 \pm 6$	$407 \pm 10$	$12 \pm 2$
РКУП8	9,2	$148 \pm 2$	$475 \pm 10$	$450 \pm 12$	$15 \pm 1$

Деформация методом РКУП значительно влияет на прочность и пластичность сплава Cu-0,5Cr. Первый проход обеспечивает увеличение временного сопротивления на 225% по сравнению с ИС (Таблицы 4.1 и 4.3). Последующая деформация в результате двух проходов РКУП ( $\epsilon=2,3$ ) обеспечивает дополнительный прирост временного сопротивления на 50 МПа. При дальнейшем увеличении степени деформации в результате 8 проходов РКУП временное сопротивление практически приходит к насыщению и монотонно возрастает до  $475 \pm 10$  МПа (Рисунок 4.2, а).



а)



б)

Рисунок 4.2 – Изменение предела прочности (а) и относительного удлинения (б) в зависимости от степени деформации при РКУП сплава Cu-0,5Cr

Упрочнение при 8 проходах РКУП ( $e=9,2$ ) сопровождается снижением пластичности от  $42 \pm 2 \%$  до  $12 \pm 2 \%$ . Уменьшение значений относительного удлинения может быть связано с увеличением плотности дефектов, препятствующих движению дислокаций и не показывает какой-либо зависимости от числа проходов РКУП [24] (Рисунок 4.2, б). Исключение наблюдается после 8 проходов РКУП, когда относительное удлинение составляет  $15 \pm 1 \%$ .

Таким образом, в результате применения РКУП временное сопротивление сплава Cu-0,5Cr увеличилось до  $475 \pm 10$  МПа. Это в 3 раза выше по сравнению с ИС. При этом сохранилась технологическая пластичность на уровне 15%. Повышению пластичности способствуют дислокационная перестройка и формирование микроструктуры с преимущественно ВУГ границами [25]. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими работами [6; 15], в которых показано, что в результате РКУП формируется высокопрочное состояние с достаточной технологической пластичностью.

Последующее старение после РКУП, так же как после ХП, способствует повышению прочностных характеристик ( $HV$ ,  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ) и росту относительного удлинения после разрыва. В Таблице 4.4 приведены результаты механических характеристик КЗ сплава Cu-0,5%Cr после РКУП и старения при  $425^\circ\text{C}$  в течение 40 мин.

Таблица 4.4 – Механические свойства сплава Cu-0,5Cr, подвергнутого РКУП и старению

Состояния	$e$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
РКУП1+ТО	1,15	143 $\pm$ 2	395 $\pm$ 18	365 $\pm$ 10	14 $\pm$ 2
РКУП2+ТО	2,3	148 $\pm$ 2	463 $\pm$ 3	410 $\pm$ 4	23 $\pm$ 2
РКУП4+ТО	4,62	157 $\pm$ 1	450 $\pm$ 10	425 $\pm$ 9	23 $\pm$ 2
РКУП8+ТО	9,2	148 $\pm$ 2	460 $\pm$ 6	430 $\pm$ 10	24 $\pm$ 1

Увеличение микротвердости варьировалось от 13 до 23 % в зависимости от числа проходов РКУП. Однако, старение после 8 проходов РКУП не привело к увеличению значения микротвердости. Результаты измерения микротвердости коррелируют с результатами, полученными в ходе механических испытаний. Старение привело к увеличению временного сопротивления на 25–53 МПа, в зависимости от числа проходов РКУП. Однако, рост среднего размера зерен/субзерен и уменьшение дефектности структуры, наблюдаемые после старения, должны приводить к разупрочнению материала. Это разупрочнение компенсировалось дисперсионным твердением, обусловленным распадом пересыщенного твердого раствора. Таким образом, после 8 проходов РКУП разупрочнение сплава за счет возврата в УМЗ структуре и снижение ее общей дефектности полностью компенсируются упрочнением за счет дисперсионного твердения. Значение временного сопротивления и предела текучести в состоянии РКУП8+ТО остается неизменным.

#### 4.3 Влияние равноканального углового прессования, холодной прокатки и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr

Механические характеристики сплава Cu-0,5Cr, подвергнутого РКУП, холодной прокатке с различными степенями обжатия от 40% до 95%, приведены на Рисунках 4.3, 4.4 и в Таблице 4.5.

Холодная прокатка со степенью обжатия 40 % состояний, подвергнутого РКУП, привела к незначительному снижению микротвердости на 10–30 HV (Таблица 4.5), в зависимости от числа проходов РКУП. Последующая холодная прокатка с увеличением степени обжатия до 95% обеспечивает прирост микротвердости до 50 МПа в зависимости от состояния. Максимальное значение микротвердости 182 HV было достигнуто в образцах после 8 проходов РКУП и последующей прокатки со степенью обжатия 95% (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Микротвердость (HV) после прокатки с различными степенями обжатия УМЗ сплава Cu-0,5Cr

Состояния	-	+ХП40	+ХП60	+ХП80	+ХП90	+ХП95
-	$e$	+0,6	+1,1	+1,9	+2,7	+3,5
РКУП1	1,2	$109 \pm 3$	$118 \pm 3$	$123 \pm 3$	$132 \pm 5$	$135 \pm 4$
РКУП2	2,3	$110 \pm 5$	$123 \pm 4$	$132 \pm 3$	$147 \pm 2$	$156 \pm 4$
РКУП4	4,6	$110 \pm 4$	$125 \pm 4$	$132 \pm 3$	$153 \pm 4$	$165 \pm 6$
РКУП8	9,2	$120 \pm 2$	$130 \pm 3$	$135 \pm 2$	$159 \pm 2$	$182 \pm 3$

Результаты, полученные в ходе механических испытаний на растяжение, коррелируют с результатами измерений микротвердости (Рисунок 4.3). После 8 проходов РКУП проходов с последующей прокаткой со степенью обжатия 95% ( $e=12,7$ ) (Рисунок 4.3), предел текучести и временное сопротивление достигают значений  $565 \pm 15$  МПа и  $605 \pm 10$  МПа, соответственно. При этом полученные значения превышают аналогичные показатели после прокатки ИС со степенью обжатия 95% ( $e=3,5$ ) на 16 % и 20%.

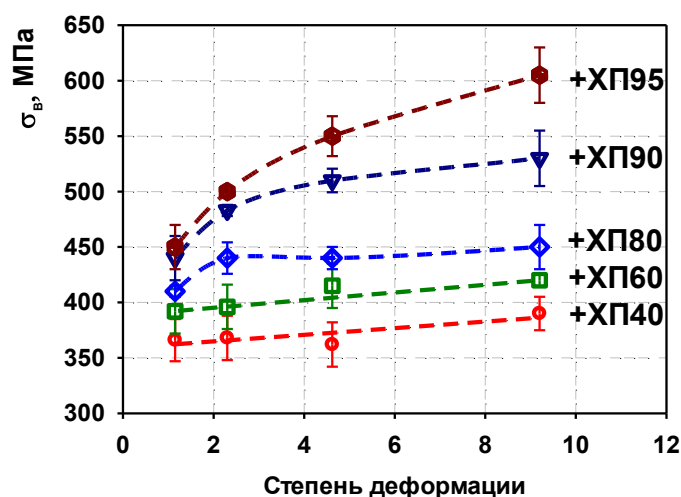


Рисунок 4.3 – Изменение временного сопротивления в зависимости от степеней деформации при РКУП для сплава Cu-0,5Cr, подвергнутого РКУП и ХП с различными степенями обжатия



Стоит отметить, что временное сопротивление после каждой степени обжата при ХП зависит от числа прохода РКУП. Это говорит о том, что прочностные свойства наследуются после РКУП, несмотря на значительные изменения микроструктуры в процессе прокатки. Упрочнение при ХП сопровождается уменьшением пластичности. Относительное удлинение после РКУП+ХП уменьшается до 13% с увеличением степени деформации (Рисунок 4.4).

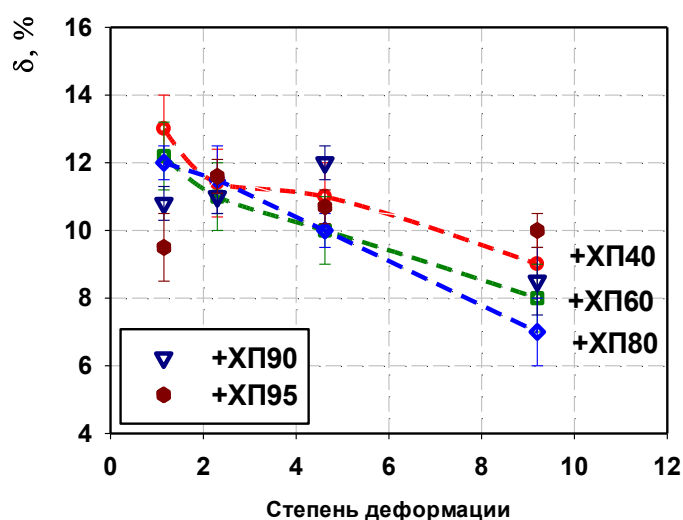


Рисунок 4.4 – Изменение относительного удлинения после холодной прокатки в зависимости от степени деформации при РКУП сплава Cu-0,5Cr

Таким образом, холодная прокатка состояний, подвергнутых РКУП, позволяет повысить прочность на 100–150 МПа в зависимости от числа проходов, по сравнению с исходным состоянием. Повышенные значения прочностных характеристик сплава обусловлены уменьшением среднего размера зерна/субзерна и увеличением дефектности структуры.

Рисунок 4.5 демонстрирует влияние степени деформации на временное сопротивление деформированного сплава Cu-0,5Cr (РКУП+ХП), состаренного после деформации (РКУП+ХП+ТО).

Образцы после ТМО ( $e < 3,5$ ), включающей ХП, с первым типом микроструктуры, и ТМО, включающей РКУП(1-2)+ХП ( $1,8 < e < 5$ ), со вторым

типом микроструктуры, демонстрируют увеличение временного сопротивления до 20 %. Образцы после ТМО, включающей РКУП(4-8)+ХП ( $e > 5$ ), с третьим типом микроструктуры напротив, демонстрируют уменьшение величины временного сопротивления до 15 %.

Упрочнение образцов, подвергнутых ХП+ТО и РКУП(1-2)+ХП+ТО, может быть обусловлено повышением плотности дефектов с увеличением степени деформации. В результате пересыщенный твердый раствор становится менее стабильным и ускоряется фазовое превращение. Дислокации облегчают зарождение наноразмерных частиц вторых фаз, а увеличение плотности дислокаций приводит к увеличению плотности наноразмерных частиц и соответственно увеличению упрочнения при старении. Действительно, как показали результаты исследования тонкой структуры, после степени деформации ( $3 < e$  от  $\sim 2$  до  $\sim 5,2$ ) формируется структура с высокой плотностью дислокаций, равномерно распределённых в теле зерна. При последующем старении происходит распад пересыщенного твердого раствора с выделением дисперсных наночастиц, равномерно распределённых как в теле, так и по границам зерен/субзерен.

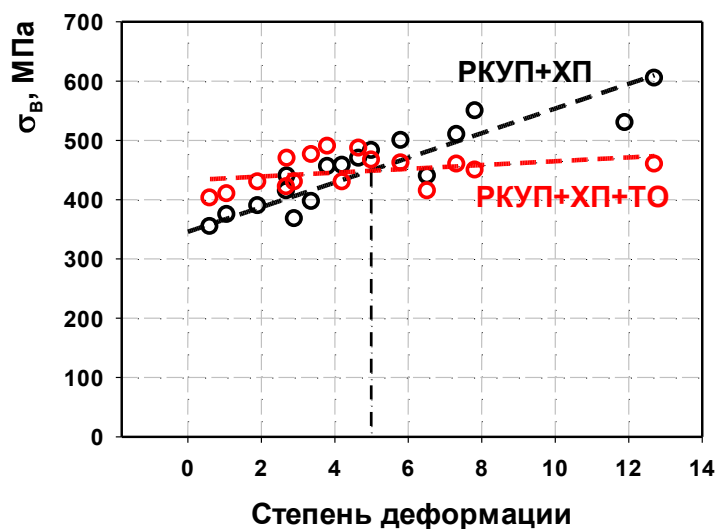


Рисунок 4.5 – Влияние накопленной степени деформации на временное сопротивление деформированного сплава Cu-0,5Cr (РКУП+ХП) и того же сплава, состаренного после деформации (РКУП+ХП+ТО)

При больших степенях деформации, соответствующим РКУП(4-8)+ХП ( $e > 5$ ), сформировалась микроструктура с меньшим размером зерен/субзерен и более высокой долей ВУГ зерен, по сравнению с микроструктурой сформированной в результате РКУП(1-2)+ХП. В сформированной тонкой структуре дислокации распределились неравномерно таким образом, что некоторые зерна были довольно свободны от дислокаций. Большинство дислокаций скапливались возле границ зерен/субзерен, формируя высокие внутренние напряжения ГЗ, из-за чего значительно ускоряются диффузионный массоперенос [159]. Согласно работам [160; 161], максимальная плотность вакансий в меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации, достигает  $10^{-5}$ . Атом примеси является достаточно подвижным в комплексе с вакансией, и комплекс вакансия-атом движется к стоку (преимущественно ВУГ), образуя сегрегацию, неравновесную, но достаточно стабильную [146; 147]. В результате при последующем старении дисперсные частицы выделяются преимущественно по границам зерен/субзерен и укрупняются. Соответственно вклад дисперсионного упрочнения ослабляется.

Рисунок 4.6 иллюстрирует влияние степени деформации на относительное удлинение деформированного сплава Cu-0,5Cr (РКУП+ХП) и состаренного после деформации (РКУП+ХП+ТО). С увеличением степени деформации пластичность значительно снижается. Последующее старение приводит к трансформации микроструктуры в более равновесную за счет протекания процессов возврата, сопровождающееся распадом пересыщенного твердого раствора, вследствие чего при последующем старении значения пластичности выше.

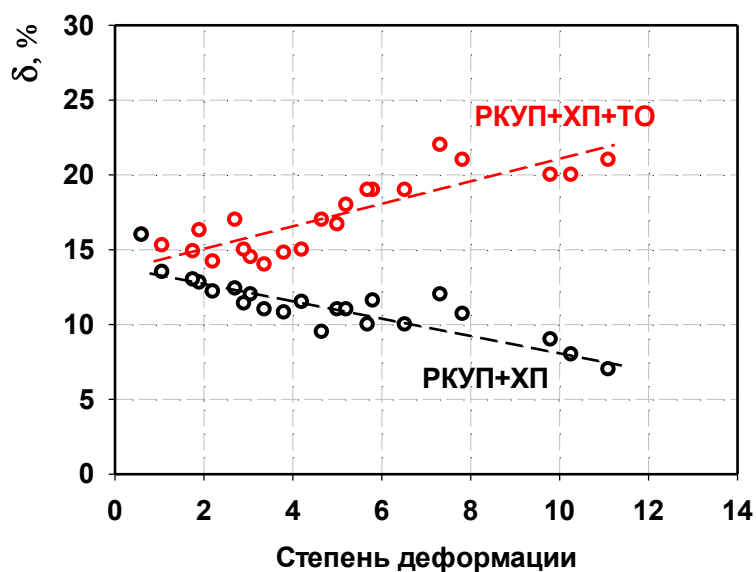


Рисунок 4.6 – Влияние степени накопленной деформации на относительное удлинение деформированного (ИПД) и состаренного после деформации (ИПД+ТО) сплава Cu-0,5Cr

#### 4.4 Влияние равноканального углового прессования и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr

Результаты измерений микротвердости и механических свойств методом одноосного растяжения представлены в Таблице 4.6 и на Рисунке 4.7 исходного состояния и состояния после РКУП для сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr. В исходном состоянии сплав характеризуется низкими значениями предела текучести  $\sigma_{0,2}=170 \pm 10$  МПа, предела прочности  $\sigma_B=290 \pm 15$  МПа и значительным относительным удлинением до разрушения 55 %. Деформация РКУП сильно влияет на прочность и пластичность. Изменение временного сопротивления от числа проходов РКУП показано на Рисунке 4.7, а. Формирование фрагментированной структуры после первого прохода ( $e=0,8$ ) приводит к значительному росту предела прочности до  $410 \pm 4$  МПа и предела текучести до  $390 \pm 10$  МПа. Последующее увеличение деформации до двух проходов РКУП ( $e=1,6$ ) обеспечивает дополнительный прирост прочности на 75 МПа.

Таблица 4.6 – Механические характеристики после РКУП сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr [162]

Состояния	$e$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ИС	0	$95 \pm 1$	$290 \pm 15$	$170 \pm 10$	$55 \pm 2$
РКУП1	0,8	$130 \pm 1$	$410 \pm 4$	$390 \pm 7$	$14 \pm 2$
РКУП2	1,6	$137 \pm 2$	$485 \pm 4$	$416 \pm 12$	$15 \pm 2$
РКУП4	3,2	$150 \pm 2$	$518 \pm 6$	$438 \pm 7$	$17 \pm 2$
РКУП8	6,4	$157 \pm 2$	$530 \pm 10$	$440 \pm 12$	$16 \pm 2$

Прирост предела текучести после двух проходов РКУП ( $e=1,6$ ) составил 130 МПа. При дальнейшем увеличении степени деформации в ходе 8 проходов РКУП ( $e=6,4$ ) временное сопротивление приходит к насыщению и монотонно возрастает, достигая максимального значения  $530 \pm 10$  МПа, (Рисунок 4.7, а). Аналогичная зависимость временного сопротивления от числа проходов РКУП наблюдается также для сплава Cu-0,5Cr, и хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями на меди и медных сплавах систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr [42; 56; 163].

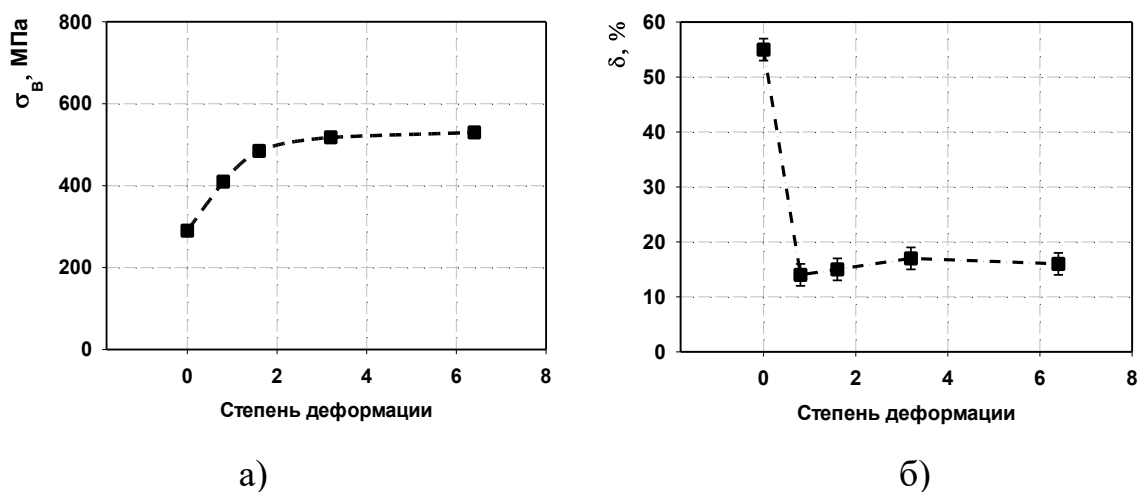


Рисунок 4.7 – Изменение временного сопротивления (а) и относительного удлинения (б) от степени деформации сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr

Упрочнение при РКУП сопровождается снижением пластичности. Относительное удлинение резко снижается после 1 прохода РКУП ( $e=0,8$ ) с 55 % в исходном состоянии до 14 % и затем увеличивается до 17 % и 16 % с увеличением числа проходов РКУП до 4 ( $e=3,2$ ) и 8 ( $e=6,4$ ), соответственно. Как видно из Рисунка 4.7, б, относительное удлинение не демонстрирует какой-либо зависимости от числа проходов РКУП.

Результаты механических испытаний коррелируют с данными измерений микротвердости. Микротвердость сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, подвергнутого 1–2 проходам РКУП ( $e=0,8, 1,6$ ), резко увеличивается с  $95 \pm 1$  HV до  $130 \pm 1 - 137 \pm 2$  HV. Увеличение степени деформации, соответствующей 4–8 проходам РКУП ( $e=3,2, 6,4$ ), способствует возрастанию микротвердости до  $150 \pm 2 - 157 \pm 2$  HV, что в 1,6–1,7 раза выше значений микротвердости исходного состояния.

На основании результатов проведенных исследований установлено, что наилучшее сочетание прочности и пластичности в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr достигнуто после 4–8 проходов РКУП. В связи с этим влияние старения на механические характеристики исследовали в состоянии РКУП4 и РКУП8. Результаты представлены в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Механические характеристики сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, подвергнутого РКУП+ТО

Состояние	$e$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
РКУП4+ТО	3,2	$242 \pm 2$	$580 \pm 6$	$540 \pm 10$	$18 \pm 1$
РКУП8+ТО	6,4	$240 \pm 2$	$575 \pm 10$	$540 \pm 10$	$18 \pm 2$

После старения значение временного сопротивления увеличивается на 45–65 МПа после РКУП8 и РКУП4, соответственно. При этом наблюдается незначительное увеличение пластичности до 18 % по сравнению с

деформированным состоянием. Число проходов на относительное удлинение не влияет.

Таким образом, обработка, включающая формирование наноструктуры в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr и последующее старение, способствует увеличению прочностных характеристик, которые оказываются в 3,5 раза выше таковых, характерных для исходного состояния, при этом сохраняется технологическая пластичность.

#### 4.5 Влияние холодной прокатки и старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, подвергнутого равноканальному угловому прессованию

Результаты оценки характеристик прочности и пластичности прокатанных состояний сплава Cu-0,5%Cr-0,2%Zr приведены в Таблице 4.8. Прокатка исходного состояния ( $e=1,1$ ) привела к повышению временного сопротивления на 78 % ( $520 \pm 15$  МПа). Прокатка состояний, подвергнутых РКУП, приводит ограниченному росту временного сопротивления на 21–24%, а предела текучести на 37–39 % в зависимости от числа проходов (Рисунок 4.8, а) [125].

При этом пластичность после прокатки увеличивалась с увеличением числа проходов РКУП с 12 % до 17 % (Рисунок 4.8, б). Стоит подчеркнуть, что прокатка не оказала сильного влияния на пластичность состояний, сформированных в результате РКУП. Полученные результаты согласуются с результатами предыдущих исследований, проведенных на прокатанных УМЗ меди и сплаве Cu-Cr-Zr [19; 56].

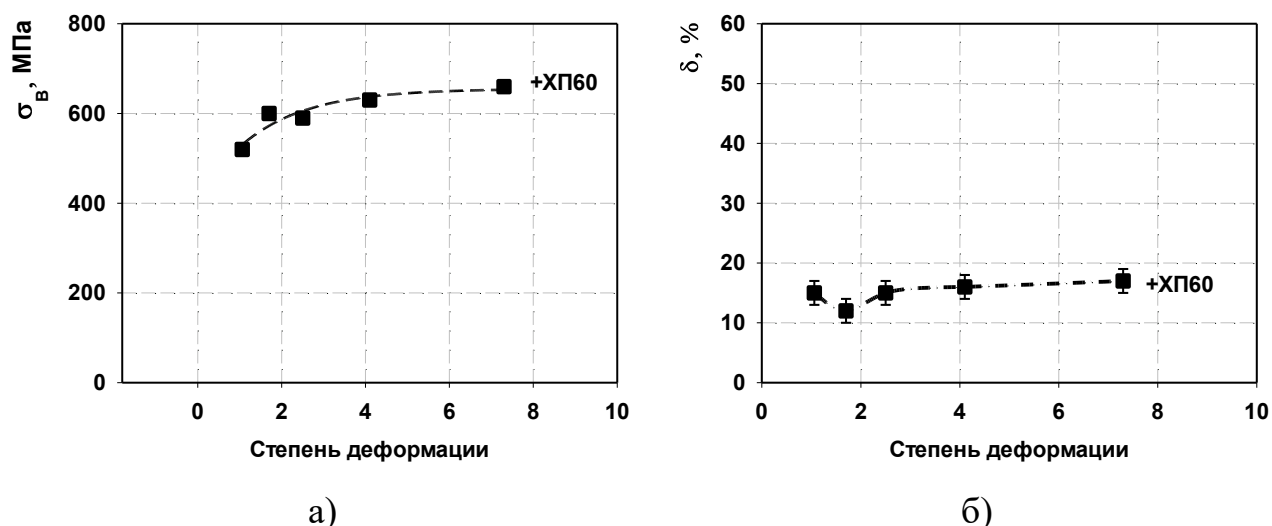


Рисунок 4.8 – Механические характеристики сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr подвергнутого РКУП+ХП

Таблица 4.8 – Механические характеристики сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, подвергнутого РКУП+ХП [125]

Состояние	$e$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ИС+ХП60	1,1	$153 \pm 1$	$520 \pm 15$	$505 \pm 10$	$15 \pm 2$
РКУП1+ХП60	1,9	$155 \pm 1$	$600 \pm 12$	$580 \pm 7$	$12 \pm 2$
РКУП2+ХП60	2,7	$160 \pm 2$	$590 \pm 6$	$570 \pm 9$	$15 \pm 2$
РКУП4+ХП60	4,3	$175 \pm 2$	$630 \pm 10$	$600 \pm 12$	$16 \pm 2$
РКУП8+ХП60	7,5	$200 \pm 2$	$660 \pm 10$	$615 \pm 10$	$17 \pm 2$

Из таблицы 4.8 видно, что после первого ( $e=1,9$ ) и второго ( $e=2,7$ ) проходаов РКУП микротвердость не меняется и составляет  $153 \pm 1$  HV и  $155 \pm 2$  HV, соответственно. Далее микротвердость увеличивается до максимального значения  $200 \pm 2$  HV после 8 проходов РКУП ( $e=7,5$ ).

Таким образом, прокатка состояний, подвергнутых РКУП, позволяет достичь максимальных значений, равных  $\sigma_B=660 \pm 10$  МПа,  $\sigma_{0,2}=615 \pm 10$  МПа и  $\delta=17 \pm 2$  %.

Для оценки влияния старения на механические свойства сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr после прокатки состояний, подвергнутых РКУП, были выбраны состояния



после 4 и 8 проходов РКУП, где прочностные характеристики максимальны. Результаты механических испытаний приведены в Таблице 4.9. Старение образцов в состоянии РКУП4+ХП60 ( $e=4,3$ ), приводит к увеличению временного сопротивления до  $690 \pm 6$  МПа. Напротив, состаренные образцы в состоянии РКУП8+ХП60 ( $e=7,5$ ) демонстрируют разупрочнение до  $570 \pm 10$  МПа. При этом наблюдается незначительное увеличение пластичности до 18 % по сравнению с деформированным состоянием [125].

Таблица 4.9 – Механические характеристики после холодной прокатки и старения сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, подвергнутого РКУП [125]

Состояния	$e$	HV	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
РКУП4+ХП60+ТО	4,3	$257 \pm 2$	$700 \pm 10$	$680 \pm 6$	$18 \pm 2$
РКУП8+ХП60+ТО	7,5	$200 \pm 2$	$570 \pm 10$	$540 \pm 10$	$18 \pm 2$

Рисунок 4.9 иллюстрирует влияние степени деформации на временное сопротивление сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr, состаренного после деформации. В целом наблюдается такая же зависимость как для сплава Cu-0,5Cr.

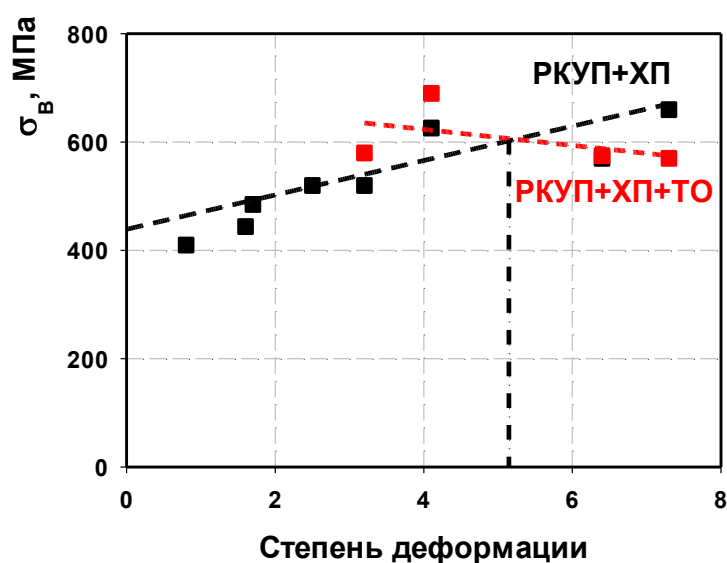


Рисунок 4.9 – Влияние степени деформации на временное сопротивление деформированного и состаренного после деформации сплава Cu-0,5Cr-0,2Zr

Образцы после РКУП4+ХП60+ТО ( $e=4,3$ ) демонстрируют увеличение временного сопротивления до 15%. Образцы РКУП8+ХП60+ТО ( $e=7,5$ ), напротив, демонстрируют уменьшение величины временного сопротивления до 10%. Следовательно, дополнительное легирование Zr не оказывает существенного влияния на общие закономерности формирования микроструктуры и основных функциональных свойств сплава, подвергнутого РКУП, холодной прокатке и старению.

#### 4.6 Анализ влияния структурных параметров на прочностные характеристики сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr

Прочностные характеристики металлов и сплавов определяются рядом механизмов. Как правило, для дисперсионно-твердеющих сплавов основными механизмами является твердорастворное упрочнение, дисперсионное упрочнение, структурное упрочнение. Для выявления роли отдельных механизмов упрочнения в формировании высокопрочного состояния медных сплавов провели оценку основных механизмов упрочнения на основании полученных оценок величин микроструктурных параметров.

Вклад *твердорастворного упрочнения*  $\sigma_{ss}$  в предел текучести обусловлен разницей атомных диаметров атомов матрицы и легирующих элементов, а также разницей модулей упругости. Предполагается, что вклады от отдельных легирующих элементов аддитивны. Вклад твердорастворного упрочнения [65; 164] рассчитывали, используя выражение (4.1):

$$\sigma_{TP} = MG\varepsilon^{3/2} \sqrt{\frac{x_a}{3}}, \quad (4.1)$$

где  $M$  – постоянная Тейлора, для ГЦК кристаллов  $M=3,08$  [10],

$G$  – модуль сдвига матрицы,  $G = 45,5$  ГПа [10; 64; 65],

$\varepsilon$  – параметр размерного несоответствия, можно вычислить с помощью  $\varepsilon = \frac{r_n - r_m}{r_m}$ , где  $r_n$  – атомный радиус растворенного элемента, м;  $r_m$  – атомный радиус матричного элемента, м [64].  $r_{Cu} = 128 \cdot 10^{-12}$  м,  $r_{Cr} = 130 \cdot 10^{-12}$  м,  $r_{Zr} = 139 \cdot 10^{-12}$  м,

$x_a$  – максимальная массовая доля растворенного элемента, растворимость Cr в медной матрице при 1000 °С составляет 0,4 вес. % (0,49 ат. %), Zr – 0,15 вес. % [1].

*Дисперсионное упрочнение* обусловлено взаимодействием дислокаций с наночастицами вторых фаз. Факторы, такие как концентрация и размер частиц, различия в модулях сдвига частицы и матрицы, характер межфазных границ, определяют доминирующий механизм упрочнения. Для когерентных частиц характерен механизм их перерезания дислокациями. В случае некогерентных частиц реализуется механизм огибания частиц.

Как показали электронно–микроскопические исследования тонкой структуры, после старения наблюдаемые частицы, обогащенные Cr, имели ОЦК решетку. Модуль сдвига частиц больше модуля сдвига матрицы. Размер упрочняющих наночастиц варьируется от 7 до 15 нм, дисперсионное упрочнение идет по механизму Орована [110; 164; 165]:

$$\sigma_{Op} = 0,81 \frac{Gb}{2\pi(1 - \nu)^{1/2}} \frac{\ln \frac{d}{b}}{\lambda - d'} \quad (4.2)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона ( $\nu = 0,34$ ),

$d$  – средний размер частиц,

$\lambda$  – эффективное расстояние между частицами, рассчитывалось согласно [164; 165] как  $\lambda = \frac{1}{2} d \sqrt{\frac{3\pi}{2f}}$ , где  $f$  – объемная доля наночастиц.

Размер наночастиц определяли по изображениям микроструктуры, полученным методом ПЭМ. Объемную долю наночастиц определяли из зависимости Маттиссена (см. главу 5).

Упрочнение материалов, подвергнутых пластической деформации, связывали с двумя механизмами: 1) дислокационным упрочнением, связанным с

высокой плотностью дислокаций в теле зерен/субзерен и 2) зернограницным упрочнением, связанным с расстоянием между ВУГ и МУГ границами с умеренными разориентациями [92], которые являются непроницаемыми для скользящих дислокаций.

*Дислокационное упрочнение*, вызванное повышением плотности дислокаций, оценивали с учетом формулы, предложенной Тейлором [10; 65; 164]:

$$\sigma_{\text{дис}} = \alpha M G b \sqrt{\rho_{\perp}}, \quad (4.3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от характера взаимодействия дислокаций при деформационном упрочнении ( $\alpha=0,24$ ),

$b$  – вектор Бюгерса ( $b=0,256$  нм),

$\rho_{\perp}$  – плотность дислокаций.

Вклад *зернограницного упрочнения* оценивали по соотношению Холла-Петча:

$$\sigma_{\text{ГЗ}} = k D^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.4)$$

где  $k$  – коэффициент зернограницного упрочнения ( $k=0,036$  для УМЗ состояний [10]),

$D$  – размер зерна/субзерна, так как значения размера зерен/субзерен были определены по фотографиям, полученным ПЭМ, то вклад мог быть завышен.

Оценив механизмы упрочнения, рассчитывали их общий вклад в предел текучести сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr, считая вклады аддитивными [16; 62; 108; 110; 166; 167]:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \sigma_{\text{ТР}} + \sigma_{\text{дис}} + \sigma_{\text{ГЗ}} + \sigma_{\text{ОР}}, \quad (4.5)$$

где  $\sigma_0$  – упрочнение, связанное с трением в кристаллической решетке ( $\sigma_0 = 36,5$  МПа [10; 44]),

$\sigma_{\text{ТР}}$  – твердорастворное упрочнение;

$\sigma_{\text{дис}}$  – дислокационное (деформационного) упрочнение;

$\sigma_{\text{ГЗ}}$  – зернограницное упрочнение, связанное с уменьшением размера зерна;

$\sigma_{\text{ОР}}$  – прирост предела текучести за счет дисперсионного упрочнения.

Согласно теории Кокса [110], уравнение (4.5) описывает случай, когда препятствия движению дислокаций распределены неравномерно и препятствия различаются по величине действия на движущуюся дислокацию. При этом в структуре присутствует одновременно большое количество слабых препятствий и небольшое число сильных препятствий. Критическое напряжение наступает при одновременном преодолении сильных и слабых препятствий.

Данные расчета вкладов различных механизмов упрочнения приведены в Таблице 4.10 для сплавов Cu-0,5%r и Cu-0,5Cr-0,2Zr. Анализ данных показывает, что полученные теоретические значения демонстрируют значительную корреляцию с экспериментальными результатами.

Таблица 4.10 – Оценки вкладов различных механизмов упрочнения в величину предела текучести сплавов Cu-0,5%r и Cu-0,5Cr-0,2Zr [168]

$e$	Состояние	$\sigma_0$ , МПа	$\sigma_{ss}$ , МПа	$\sigma_{dis}$ , МПа	$\sigma_{GB}$ , МПа	$\sigma_{Or}$ , МПа	теоретический $\sigma_{0,2}$ , МПа	эксперимент $\sigma_{0,2}$ , МПа
	Cu-0,5Cr							
2,7	ХП90+ТО	36,5	51,5	105	59	209	461	410
3,4	РКУП2+ХП60+ТО	36,5	48	70,5	60	240	455	467
12,7	РКУП8+ХП95+ТО	36,5	40	70	65,5	204	416	430
	Cu-0,5Cr-0,2Zr							
1,1	ХП60+ТО	36,5	54	116	113	190	509,5	550
4,3	РКУП4+ХП60+ТО	36,5	35	176,5	172	250	670	680
7,5	РКУП8+ХП60+ТО	36,5	20	167	149	156	519	540

На Рисунке 4.10 показаны расчетные величины вкладов различных механизмов в упрочнение, а также экспериментальные значения предела текучести сплавов систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr. Представлен расчет для состояний, обработанных по схемам, приведенным в Таблице 4.10.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что в сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr основным фактором, способствующим формированию высокопрочного состояния, является дисперсионное упрочнение. Этот вклад

составляет примерно 45–55 % в зависимости от степени деформации, что делает его доминирующим по сравнению с другими факторами [168; 169]. Наибольшее значение дисперсионного вклада (Таблица 4.10) наблюдается после ТМО со «2 типом» микроструктуры, в котором в результате старения в сплавах выделяются наночастицы меньшего среднего размера, равномерно распределённые как в теле, так и по границам зерен. Увеличение степени деформации и формирование «3 типа» микроструктуры, характеризующейся большим средним размером наночастиц и их преимущественным расположением по границам зерен/субзерен, приводит к снижению дисперсионного вклада на ~10 % в обоих сплавах.

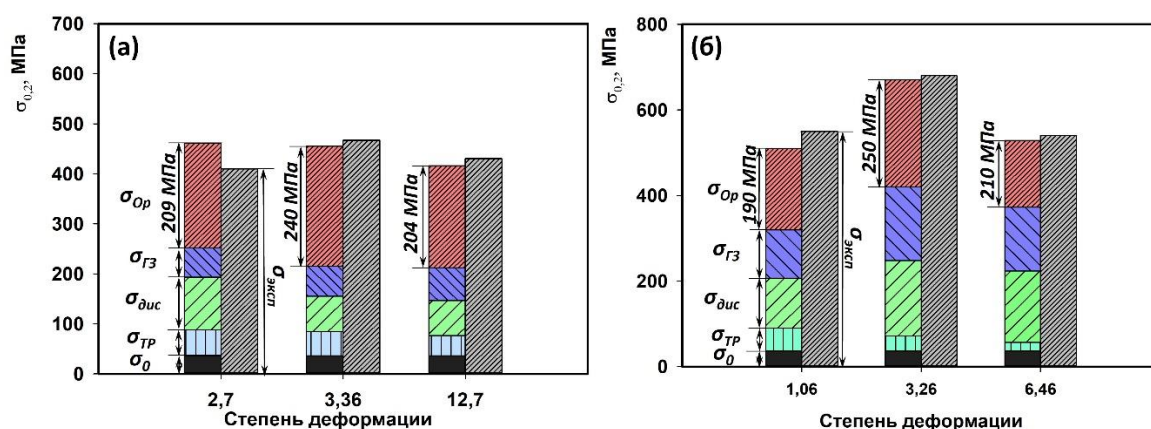


Рисунок 4.10 – Оценка вкладов различных механизмов упрочнения в величину предела текучести в сравнении с экспериментальными данными для сплавов Cu-0,5Cr (а) и Cu-0,5Cr-0,2Zr (б) [168]

Как видно из Таблицы 4.10, вклады в упрочнение, обусловленные границами зерен и дислокациями, имеют близкие значения для обоих сплавов независимо от степени деформации и типа сформированной микроструктуры. Однако это существенно отличается от данных для чистой меди. В работе [44] показано, что после РКУП чистой меди зернограничный вклад в 2–2,6 раза превышает дислокационный вклад в упрочнение. Такое различие свидетельствует о способности наночастиц вторых фаз эффективно препятствовать движению дислокаций [168]. Аналогичные результаты получены и на других материалах

содержащих наночастицы [10; 65; 170]. Следует отметить, что легирование Zr в 2–3 раза увеличивает вклады от границ зерен и дислокаций в упрочнение.

По сравнению с другими механизмами упрочнения вклады от твердого раствора вносит наименьший вклад и уменьшается с увеличением степени деформации в обоих сплавах. Это говорит о влиянии сформированной микроструктуры на скорость распада ПТР и уменьшение вклада твердорастворного упрочнения.

#### 4.7 Выводы по главе

В данной главе были проанализированы механические свойства сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr после различных ТМО.

В сплаве Cu-0,5Cr холодная прокатка исходного состояния позволяет повысить временное сопротивление до  $490 \pm 17$  МПа, при этом пластичность составила 8 %. Холодная прокатка после РКУП позволяет достичь максимальных значений, равных  $\sigma_B = 605 \pm 15$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 565 \pm 10$  МПа и  $\delta = 13 \pm 2$  %. Установлено, что прочностные свойства наследуются после РКУП, несмотря на значительные изменения микроструктуры в процессе прокатки.

После старения наблюдалось различное поведение исследуемых материалов. Образцы после ТМО1, включающей ХП ( $e < 3,5$ ) и ТМО2, включающую РКУП(1-2)+ХП ( $1,7 < e < 5$ ) демонстрируют увеличение временного сопротивления до 20 %. Оценка основных механизмов упрочнения показала, что основной вклад в предел текучести вносит дисперсионный вклад (45...55 %). Образцы ТМО3, включающую РКУП(4-8)+ХП ( $e < 5$ ) напротив, демонстрируют уменьшение величины временного сопротивления до 15 %.

Наилучшее сочетание прочности и пластичности в сплаве Cu-0,5Cr было достигнуто после ТМО2, включающей 2 прохода РКУП, холодную прокатку со степенью обжатия 90% и старение при 425°C в течение 40 минут ( $\sigma_B = 490 \pm 15$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 465 \pm 10$  МПа и  $\delta = 22 \pm 2$  %).

В сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr холодная прокатка КЗ состояния позволяет повысить временное сопротивление до  $520 \pm 15$  МПа. Холодная прокатка после РКУП позволяет достичь максимальных значений равных  $\sigma_B=660 \pm 10$  МПа,  $\sigma_{0,2}=615 \pm 10$  МПа и  $\delta=17 \pm 2$  %.

Наилучшее сочетание прочности и пластичности в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr было достигнуто после ТМО ( включающей 4 прохода РКУП, холодную прокатку со степенью обжатия 60% и старение при 450°C в течение 1 часа ( $\sigma_B=700 \pm 10$  МПа,  $\sigma_{0,2}=680 \pm 10$  МПа и  $\delta=18 \pm 2$  %).). Высокий уровень механических свойств определяется дисперсионным (41 %) вкладом.

В обоих сплавах наилучшее сочетание прочности и пластичности было достигнуто в результате формирования второго типа микроструктуры, в которой основным фактором, способствующим формированию высокопрочного состояния, является дисперсионное упрочнение.



## **ГЛАВА 5. СОХРАНЕНИЕ ВЫСОКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Cu-Cr и Cu-Cr-Zr**

В данной главе изучалось влияние ИПД и последующего старения на электропроводность сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr. Проведен анализ вкладов различных структурных параметров в электросопротивление сплава Cu-0,5%Cr. Также проведен анализ кинетики старения сплава Cu-0,5Cr в образцах с различной степенью деформации.

### **5.1 Влияние ТМО и старения на электропроводность сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr**

На Рисунке 5.1 представлены графики, отображающие влияние степени деформации на электропроводность деформированных сплавов (РКУП+ХП) и состаренных после деформации (РКУП+ХП+ТО). В ИС электропроводность сплава Cu-0,5Cr составила 37% IACS. Как известно, величина электропроводности существенно зависит от уровня дефектности микроструктуры. РКУП+ХП сопровождается увеличением плотности линейных и поверхностных дефектов, на которых происходит рассеяние электронов проводимости. Однако, как видно из Рисунка 5.1, величина электропроводности не сильно зависит от степени накопленной деформации. Следовательно, основной вклад в электропроводность вносят атомы легирующего элемента, находящиеся в твердом растворе, что согласуется с результатами, полученными в работах [171; 172].

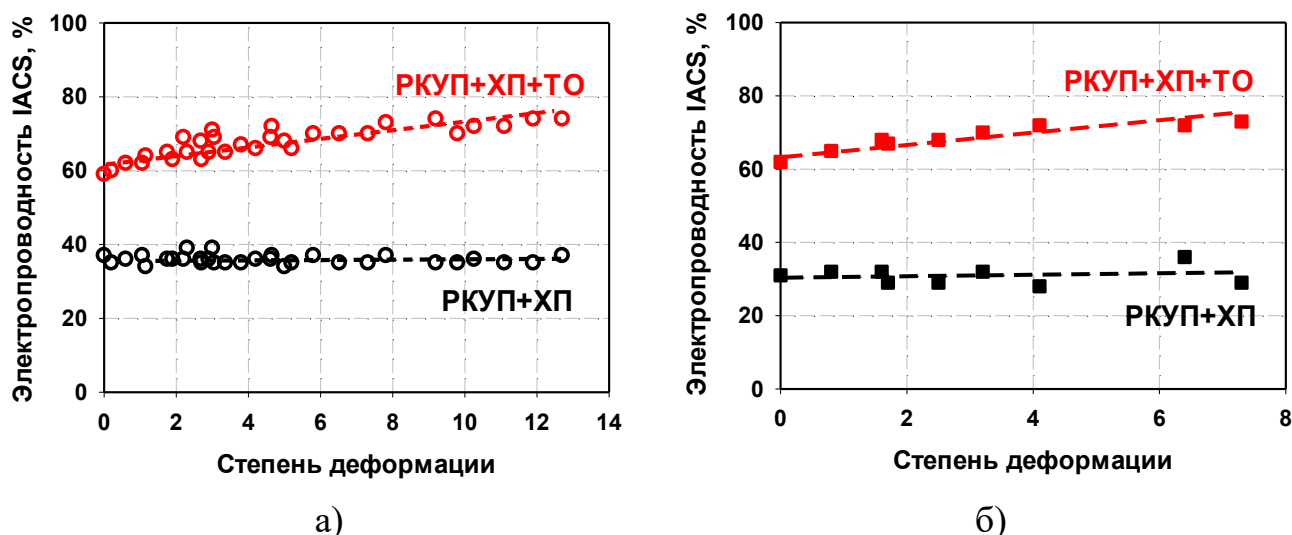


Рисунок 5.1 – Зависимость электропроводности сплавов Cu-0,5Cr (а) и Cu-0,5Cr-0,2Zr (б) от степени деформации

Для электротехнического применения сплавов данных систем электропроводность после комплексной деформации остается достаточно низкой 27–37% IACS, что неприемлемо для электротехнического применения [1; 6]. В процессе последующего старения происходит распад твердого раствора, в результате которого происходит выделение наночастиц вторых фаз и их укрупнение (см. глава 3). Параллельно с этим протекают процессы, приводящие к возврату в микроструктуре, что приводит к увеличению удельной проводимости всех деформированных состояний до 68–76% IACS [124; 134].

Как видно из Рисунка 5.1, а, электропроводность после старения состояний с большими степенями деформации восстанавливается значительно лучше. Значения удельной проводимости в образцах после РКУП8+ХП95 ( $e=12,7$ ) выше, чем в образцах ХП95 ( $e=3,5$ ) при тех же условиях старения. Так, например, в образце РКУП8+ХП95 после старения при 425°C в течение 40 минут удельная проводимость составила 76%IACS, в образце после ХП95 – 68%IACS [124].

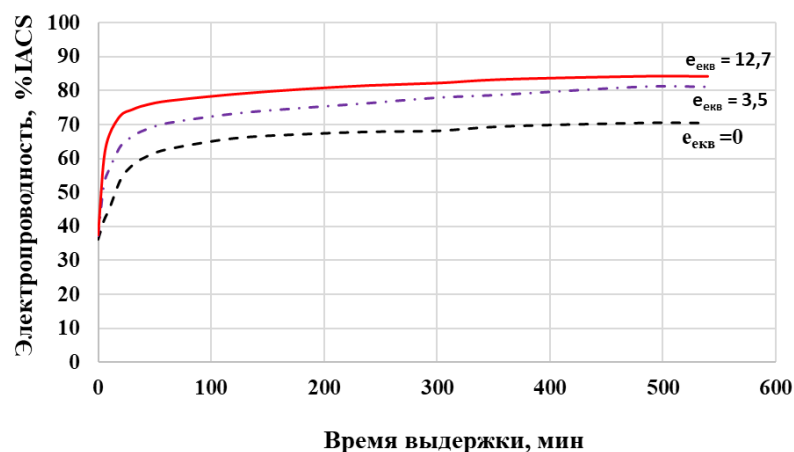


Рисунок 5.2 – Влияние времени выдержки при 425°C на электропроводность сплава Cu-0,5Cr [124]

Кривые зависимости электропроводности от времени старения сплава Cu-0,5Cr в ИС ( $e=0$ ), после ХП95 ( $e=3,5$ ) и РКУП8+ХП95 ( $e=12,7$ ), состаренных при температуре 425°C представлены на Рисунке 5.2. В начале старения происходит быстрый рост величины электропроводности, но по мере дальнейшей выдержки при данной температуре скорость повышения электропроводности значительно снижается. В результате увеличения времени выдержки до 6 часов — электропроводность стабилизируется и достигает максимального значения. Значение электропроводности в образце, подвергнутом ХП95 ( $e=3,5$ ), восстанавливается до 80% IACS, а в образце, подвергнутом РКУП8+ХП95 ( $e=12,7$ ) — до 84% IACS. Таким образом, образцы, подвергнутые РКУП перед прокаткой, демонстрируют более высокие показатели электропроводности после старения [124].

## 5.2 Анализ вкладов различных дефектов кристаллической решетки в электросопротивление медных сплавов

Для лучшего понимания взаимосвязи между микроструктурными особенностями и комбинацией электрических свойств был оценен вклад различных

структурных параметров в удельное электрическое сопротивление. Вклады структурных параметров оценивались исходя из правила Маттиссена – Флемминга [16; 109; 172; 173]:

$$\rho = \rho_0 + C_{\text{Вак}} \Delta\rho_{\text{Вак}} + L_{\text{Дис}} \Delta\rho_{\text{Дис}} + S_{\text{ГЗ}} \Delta\rho_{\text{ГЗ}} + \sum_i C_{\text{ТР}}^i \Delta\rho_{\text{ТР}}, \quad (5.1)$$

где  $\rho_0$  – удельное электрическое сопротивление чистой меди.

Поскольку измерения удельного электросопротивления проводили при комнатной температуре, в данной диссертационной работе удельное электрическое сопротивление чистой Cu при комнатной температуре было принято равным  $\rho_0 = 1,72 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  [1].

$\Delta\rho_{\text{Вак}}$ ,  $\Delta\rho_{\text{Дис}}$ ,  $\Delta\rho_{\text{ГЗ}}$ ,  $\Delta\rho_{\text{ТР}}$  – константы, учитывающие вклад вакансий, дислокаций, границ зерен и растворенных элементов в медной матрице соответственно,  $C_{\text{Вак}}$  – концентрация вакансий,  $L_{\text{Дис}}$  – плотность дислокаций,  $S_{\text{ГЗ}}$  – доля границ зерен на единицу объема и  $C_{\text{ТР}}^i$  – концентрация растворенного  $i$ -го вещества в матрице.

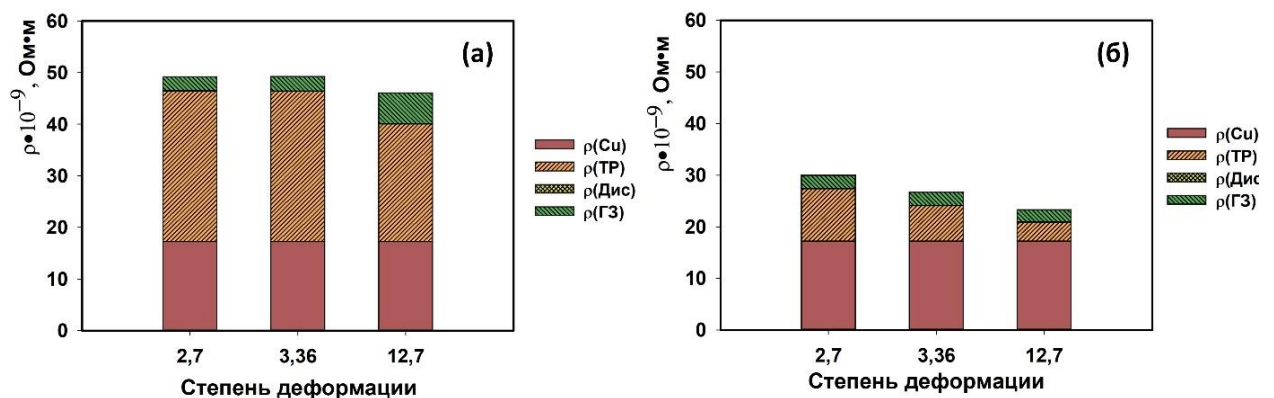


Рисунок 5.3 – Вклады различных параметров в электросопротивление сплава Cu-0,5Cr после: а) РКУП+ХП; б) РКУП+ХП+ТО [168]

#### *Вклад вакансий.*

В данной работе не проводили измерения концентрации вакансий. Согласно работам [160; 161], максимальная концентрация вакансий в меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации, достигает  $10^{-5}$  (или  $10^{-3}$  ат.%). Однако

важно отметить, что даже, если такая высокая концентрация вакансий будет достигнута во время деформации сплава, то это должно привести к увеличению удельного электрического сопротивления всего на 0,0013 мкОм·см, т.е. на несколько порядков ниже, чем  $\rho_0$ . Поэтому влиянием вакансий на электропроводность в данном случае можно пренебречь.

#### *Вклад дислокаций.*

Деформация образцов приводит к значительному повышению плотности дислокаций, при этом электропроводность практически не изменяется. Для оценки вклада дислокаций в электросопротивление использовались экспериментальные данные по плотности дислокаций и теоретическое значение вклада от единичной плотности дислокаций  $\Delta\rho_{\text{дис}} = 1,9 \cdot 10^{-19}$  мкОм·м<sup>3</sup> [174]. Максимальное значение плотности дислокаций ( $2,54 \cdot 10^{14}$  м<sup>-2</sup>) достигается в образцах, прокатанных в КЗ состоянии с большими степенями обжатия. Расчеты показывают, что даже при максимальном значении плотности дислокаций вклад не превышает 0,28 % относительно удельного электросопротивления чистой меди [168; 169]. Следовательно, дислокационный механизм не оказывает значительного влияния на электропроводность, что согласуется результатами, полученными в работе [171].

#### *Вклад границ зерен.*

Гораздо более значимым является вклад границ зерен в электросопротивление. Уменьшение размера зерен/субзерн и увеличение протяженности границ приводит к дополнительному рассеянию электронов проводимости. Коэффициент принят равным  $\Delta\rho_{GB} = 2,1 \cdot 10^{-16}$  [174].

#### *Вклад твердого раствора.*

Согласно литературным данным, влияние твердого раствора на электросопротивление достаточно велико. Это связано с искажением решетки медной матрицы, в связи с чем возрастает рассеяние электронов проводимости. Электрические свойства твердого раствора также связаны с химическим взаимодействием компонентов [1]. Однако точную концентрацию легирующих элементов в медной матрице, необходимую для расчетов, определить достаточно

проблематично. Приняв все остальные вклады в электросопротивление незначительными, можно вычислить вклад твердого раствора как разницу между экспериментальными и расчетными значениями.

Вклад в рассеяние твердого раствора максимален в ИС, когда образуется пересыщенный твердый раствор, и решетка максимально искажена. После деформации образцов во всех исследованных состояниях значение параметра решетки уменьшается. В структуре наблюдается выделение небольшого количества наночастиц второй фазы, которые распределены неоднородно. Однако значения электропроводности практически не изменяются. Данные РСА косвенно свидетельствуют о том, что распад пересыщенного твердого раствора протекает полнее после старения. Следует отметить, что увеличение степени деформации до 12,7 приводит к уменьшению вклада рассеяния от твердого раствора. Также старение приводит к развитию процессов возврата, что увеличивает размер зерен/субзерен и соответственно уменьшает зернограничный вклад в электросопротивление. В результате электросопротивление значительно снижается [168; 169].

Таким образом, проведенный анализ показывает, что ключевым фактором, определяющим изменение электросопротивления в исследуемом сплаве, является процесс обеднения твердого раствора легирующими элементами. Результаты количественной оценки демонстрируют, что влияние этого механизма настолько существенно, что полностью доминирует над вкладами других факторов рассеяния электронов, включая дислокационные и зернограничные вклады (Рисунок 5.3).

Следовательно, количество выделившейся второй фазы существенно влияет на проводимость [79; 85; 120–122].

### 5.3 Анализ кинетики старения сплава Cu-0,5%Cr образцов с различной степенью деформации

Сплавы систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr относятся к дисперсионно-твердеющим сплавам. В данных сплавах физические и механические свойства определяются процессами распада твердого раствора. Наночастицы, которые обычно формируются в структуре при распаде, препятствуют движению дислокаций и тем самым оказывают прямое влияние на упрочнение [31]. Величина упрочнения зависит от типа выделений, их размеров, формы и плотности их распределения [1; 116]. Следует отметить, что предварительная деформация может существенно повлиять на кинетику распада твердого раствора, так как атомы легирующих элементов, растворенные в решетке медной матрицы, при взаимодействии с дефектами, внесенными в процессе ИПД, могут значительно изменить характер выделений наночастиц второй фазы. Следовательно, для контроля свойств сплавов необходимо контролировать кинетику распада пересыщенного твердого раствора.

Кинетику распада пересыщенного твердого раствора обычно оценивают путем расчета энергии активации, которая характеризует процесс диффузии и имеет тем большее значение, чем сильнее атом связан со своим местом в решетке. Для меди были проведены сравнительные расчеты для ряда диффузионных механизмов, в частности были рассмотрены следующие механизмы: непосредственный обмен местами атомов ( $E_a=1059$  кДж/моль), диффузия атомов через пустоты решетки (963 кДж/моль) и диффузия атомов по вакансиям (268 кДж/моль) [109], [147]. Из энергетических соображений следует, что в меди основную роль играет вакансионный механизм диффузии [109], тогда энергия активации есть сумма энергии образования и перемещения вакансий.

Наиболее известным и применимым соотношением для описания процесса фазового превращения является уравнение Джонсона-Меля-Аврами-Колмогорова, которое используется для выражения кинетики фазового превращения (объемной доли), особенно диффузионно-контролируемых процессов.

В процессе старения электропроводность возрастает за счет уменьшения концентрации растворенных легирующих элементов в медной матрице, вследствие чего уменьшается рассеяние электронов проводимости. Поскольку данный процесс в основном контролируется диффузией, то можно использовать уравнение для описания зарождения и роста выделений [147; 175]:

$$f = 1 - \exp(-kt^n), \quad (5.2)$$

где  $f$  – объемная доля превращенной фазы,

$k$  – постоянная отвечающая за скорость превращения,

$t$  – время старения,

$n$  – параметр, характеризующий механизм выделения наночастиц второй фазы [65; 84; 175; 176].

В [175; 177; 178] показано, что показатель  $n$  позволяет определить характер процесса, влияющего на кинетику распада. Если значение параметра  $n < 1$  свидетельствует о том, что в материале доминируют главным образом процессы роста частиц второй фазы, значение  $n \geq 1$  – что кроме роста идут и процессы зарождения частиц.

На основании известной зависимости Маттиссена [79; 85; 120–122], связывающей электрическую проводимость с долей распада твердого раствора можно определить объемную долю выделившейся второй фазы:

$$f = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}, \quad (5.3)$$

где  $\sigma_i$  – проводимость после старения в течение времени  $t$ ,

$\sigma_0, \sigma_\infty$  – проводимость до и после протекания фазового превращения.

Согласно Рисунку 5.2, электропроводность существенно не изменяется после 9 часов старения [124]. Поэтому электропроводность после старения в течение 9 часов была принята за  $\sigma_\infty$ .

Прологарифмировав уравнение (5.1) получено следующее выражение

$$\lg \left( \ln \frac{1}{1-f} \right) = \lg k + n \lg t, \quad (5.4)$$

По уравнению (5.4) построим график зависимости  $\lg(\ln(1/(1-f)))$  от  $\lg t$ . График представлен на Рисунке 5.5. С помощью метода линейной аппроксимации



вычислили коэффициенты  $k$  и  $n$ . В результате, уравнение кинетики фазового превращения сплава Cu-0,5Cr может быть представлено следующим образом [124]:

$$\text{ИС } (e=0): f = 1 - \exp(-0,086t^{0,644}) \quad (5.5)$$

$$\text{ХП95 } (e=3,5): f = 1 - \exp(-0,2496t^{0,413}) \quad (5.6)$$

$$\text{РКУП8+ХП95 } (e=12,7): f = 1 - \exp(-0,437t^{0,355}) \quad (5.7)$$

Значение  $n$  постепенно уменьшается с увеличением степени деформации, в то время как  $k$  – возрастает, что указывает на то, что процессы старения контролируются диффузией. Уменьшение показателя  $n$ , согласно [175], говорит о смене типа зарождения частиц со случайного в объеме на преимущественное по границам зерен.

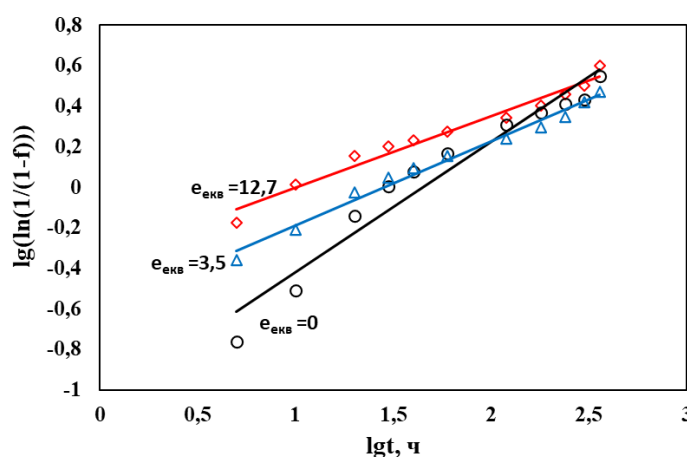


Рисунок 5.5 – Зависимость  $\lg(\ln(1/(1-f)))$  от  $lgt$  для сплава Cu-0,5Cr, состаренного после различных степеней деформации

На основании уравнений (5.5), (5.6), (5.7) построены кинетические кривые фазового превращения, показанные на Рисунке 5.6. Увеличение степени деформации ( $e=12,7$ ) приводит к аномальному ускорению распада твердого раствора [124].

Следовательно, увеличивается скорость зародышеобразования и рост второй фазы. С увеличением продолжительности времени старения и приближении к равновесному значению концентрации легирующих элементов в медной матрице скорость распада твердого раствора постепенно снижается.

Поскольку выделение второй фазы является диффузионным процессом, который требует энергетических затрат и связан с преодолением потенциального барьера, энергия активации является ключевым параметром для расчета скорости выделения частиц второй фазы.

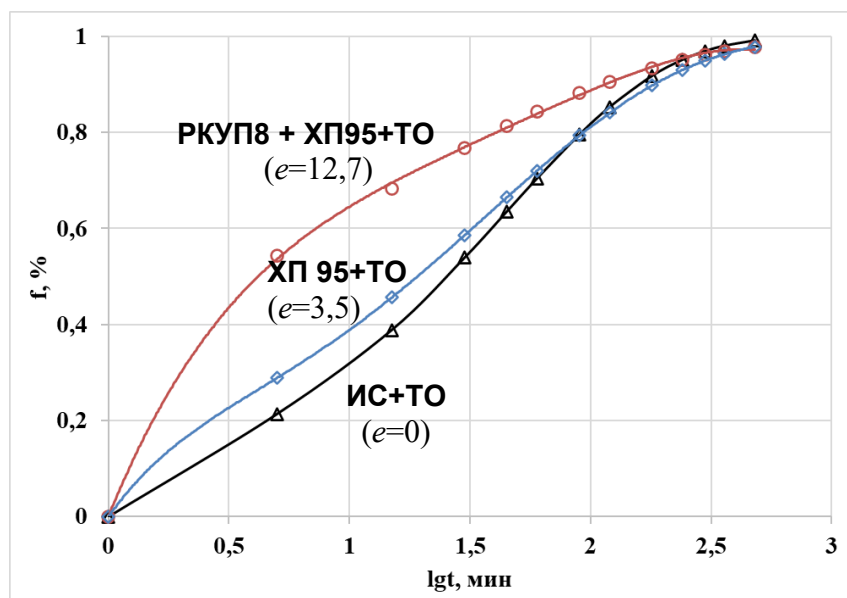


Рисунок 5.6 – Кинетические кривые фазового превращения в сплаве Cu-0,5Cr при старении [124]

Энергия активации может быть рассчитана с помощью уравнения Аррениуса (5.8) [85; 175; 179; 180]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5.8)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры,

$E_a$  – энергия активации распада твердого раствора,

$R$  – универсальная газовая постоянная ( $R=8,31$  Дж/мольК),

$T$  – температура старения.

Прологарифмировав уравнение (5.8) построена зависимость  $\lg k$  от  $1/T$ , представленная на Рисунке 5.7.

Энергия активации  $E_a$  выделения частиц из медной матрицы определена путем вычисления угла наклона линии на кинетической диаграмме (Рисунок 5.7) в зависимости от температуры. Полученные результаты показали, что энергия

необходимая для зарождения и роста частиц в состоянии ХП95 ( $e=3,5$ ) составила 67кДж/моль, в то время как для состояния РКУП8+ХП95 ( $e=12,7$ ) — 20,3кДж/моль. Следовательно, увеличение степени деформации, которое сопровождается предварительным формированием наноструктурного состояния, приводит к снижению энергии активации выделения и роста частиц второй фазы. Это свидетельствует о том, что процесс выпадения частиц становится более эффективным за счет ускорения диффузионных процессов, что хорошо объясняет повышенные значения электропроводности после проведения старения сплава в состоянии с большими степенями приложенной деформации.

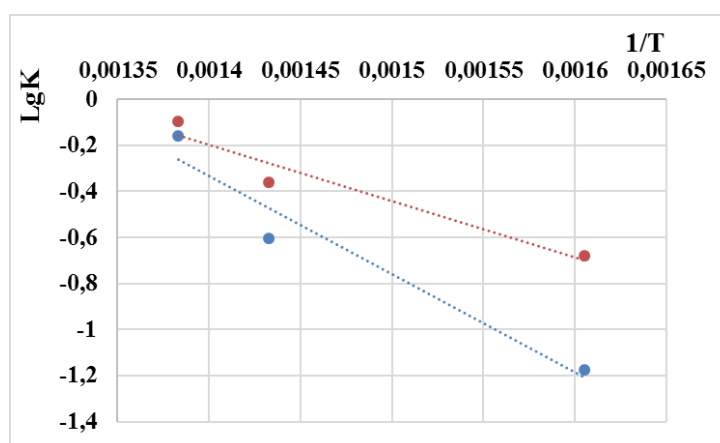


Рисунок 5.7 – Графики зависимости  $lnk$  в от  $1/T$  в соответствии с уравнением Аррениуса

#### 5.4 Выводы по главе

1. В результате исследования взаимосвязи между микроструктурными параметрами и сочетанием прочности и электропроводности в различных состояниях сплава Cu-0,5Cr установлено следующее:

- электропроводность деформированных состояний низка и ее низкий уровень обусловлен твердорастворным вкладом;

- старение приводит к значительному (примерно в два раза) повышению электропроводности для всех деформированных состояний за счет распада твердого раствора, при этом вклады дислокационного и зернограничного рассеяний электронов невелики.

2. Согласно измерениям электропроводности при различных условиях старения, определены уравнения кинетики фазового превращения. Показано изменение кинетических параметров: уменьшение параметра  $n$  и увеличение  $k$ . Изменение параметров говорит о смене мест зарождения частиц со случайного в объеме на преимущественное по границам зерен и ускорения диффузионных процессов.

3. Анализ кинетических кривых показал, что предварительное РКУП перед прокаткой ( $e=12,7$ ) способствует аномальному ускорению распада пересыщенного твердого раствора. Увеличение степени накопленной деформации приводит к снижению энергии активации ( $E_a=20,3$  кДж/моль) выпадения и роста наночастиц второй фазы. Это свидетельствует о том, что процесс выпадения и роста наночастиц становится более эффективным за счет ускорения диффузионных процессов, что способствует более быстрому восстановлению электропроводности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований и анализа эволюции микроструктуры сплавов Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr было установлено, что добавка циркония не оказывает существенного влияния на общую тенденцию формирования микроструктуры. Микроструктурные особенности в обеих системах развивались сходным образом. В результате ТМО, включающей в себя ХП ( $e < 3,5$ ) и старение, РКУП+ХП ( $1,8 < e < 5$ ) и старение, РКУП+ХП ( $e > 5$ ) и старение, сформированы три типа структурных состояний в сплавах Cu-0,5Cr и Cu-0,5Cr-0,2Zr. Основными признаками «крупнозернистого холоднокатаного» состояния являются средний размер зерна/субзерна в диапазоне 400–450 нм, высокая доля МУГ (88%) и наноразмерные частицы, распределенные равномерно как в теле, так и по границам зерен/субзерен. В случае «смешанного холоднокатаного» состояния в микроструктуре преобладают зерна/субзерна со средним размером около 350–400 нм, долей ВУГ (27%) и наноразмерными частицами вторых фаз ( $d_{cp} = 6-10$  нм), сосредоточенными преимущественно в теле зерна. «УМЗ холоднокатаное» состояние характеризуется средним размером зерна 250–350 нм, высокой долей ВУГ (57%) и наночастицами ( $d_{cp} = 9-11$  нм), распределенными преимущественно по границам зерен.

2. Разработана феноменологическая модель, позволяющая объяснить механизмы формирования каждого из трех указанных состояний. Модель позволяет понимать физические процессы, происходящие в материалах в результате ТМО обработок, и предсказывать свойства материала на основе сформированной структуры. Это дает возможность в дальнейшем подбирать более эффективный режим ТМО для достижения заданного уровня свойств материала.

3. Степени деформации от 3 до 5, обеспечивают рациональное сочетание прочности и электропроводности в листах и лентах, изготовленных из дисперсионно твердеющих сплавов Cu-0,5Cr ( $\sigma_B = 500 \pm 15$  МПа,  $\delta = 15 \pm 1\%$ ,  $75 \pm 2$  IACS) и в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr ( $\sigma_B = 700 \pm 10$  МПа,  $\delta = 18 \pm 2\%$ ,

73 ± 2% IACS). Показано, что достижение рационального комплекса свойств обусловлено реализацией дисперсионного упрочнения от наноразмерных частиц вторых фаз, реализованного как в ходе РКУП+ХП, так и последующего старения.

4. Установлено, что сочетание РКУП и ХП играет существенное влияние на распад пересыщенного твердого раствора. Уменьшение размера зерен/субзерен и увеличение доли ВУГ способствуют дислокационной перестройке и аннигиляцией дислокаций. Это приводит к ускорению диффузионных процессов и понижению энергии активации выделения и роста наночастиц Cr ( $E_a=20,3$  кДж/моль). В результате отмечается аномальное ускорение распада пересыщенного твердого раствора, что способствует более быстрому восстановлению электропроводности.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ИПД	Интенсивная пластическая деформация
ГЗ	Границы зерен
НС	Наноструктурное состояние
ХП	Холодная прокатка
РКУП	Равноканальное угловое прессование
IACS	Электропроводность чистой меди согласно международному стандарту
ОМ	Оптическая металлография
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ТМО	Термомеханическая обработка
ВУГ	Высокоугловые границы
МУГ	Малоугловые границы
КЗ	Крупнозернистый
УМЗ	Ультрамелкозернистый
ГЦК	Гранецентрированная кристаллическая решетка
ОЦК	Объемно-центрированная кристаллическая решетка
ПТР	Пересыщенные твердый раствор
ТО	Термообработка (старение)
ИС	Исходное состояние
ОКР	Область когерентного рассеяния

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Осинцев, О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
2. 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. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00852-3.
3. Su, J. Research on aging precipitation in a Cu–Cr–Zr–Mg alloy / J. Su, Q. Dong, P. Liu [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 392, № 1-2. – P. 422-426. DOI: 10.1016/j.msea.2004.09.041.
4. Pang, Y. Effects of Zr and (Ni, Si) additions on properties and microstructure of Cu–Cr alloy / Y. Pang, C. Xia, M. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 582. – P. 786-792. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.146.
5. Fu, H. Effect of rolling and aging processes on microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloy / H. Fu, S. Xu, W. Li [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 700. – P. 107-115. DOI: 10.1016/j.msea.2017.05.114.
6. 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 [et al.] // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50, № 7. – P. 1639-1651. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00437-2.
7. Wang, Y.D. Improved strength with good conductivity in Cu–Cr–Zr alloys: Determinant effect of under-aging treatment before rolling and aging / Y.D. Wang, L.H. Wu, P. Xue [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – Vol. 848. – P. 143395. DOI: 10.1016/j.msea.2022.143395.
8. Zhang, S. A high strength and high electrical conductivity Cu–Cr–Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment / R. Li, H. Kang [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 680. – P. 108-114. DOI: 10.1016/j.msea.2016.10.087.



9. Wei, K.X. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu–0.5%Cr alloy processed by severe plastic deformation / K.X. Wei, W. Wei, F. Wang [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, № 3. – P. 1478-1484. DOI: 10.1016/j.msea.2010.10.059.

10. Mishnev, R. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu–Cr–Zr alloy / R. Mishnev, I. Shakhova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 629. – P. 29-40. DOI: 10.1016/j.msea.2015.01.065.

11. Sauvage, X. Nanostructure and properties of a Cu–Cr composite processed by severe plastic deformation / X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 58, № 12. – P. 1125-1128. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.02.010.

12. Islamgaliev, R.K. Nanostructured Cu-Cr alloy with high strength and electrical conductivity / R.K. Islamgaliev, K.M. Nesterov, J. Bourgon [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115, № 19. – P. 194301. DOI: 10.1063/1.4874655.

13. Vinogradov, A. Effect of Chemical Composition on Structure and Properties of Ultrafine Grained Cu-Cr-Zr Alloys Produced by Equal-Channel Angular Pressing / A. Vinogradov, Y. Suzuki, T. Ishida [et al.] // *Materials Transactions*. – 2004. – Vol. 45, № 7. – P. 2187-2191. DOI: 10.2320/matertrans.45.2187.

14. Shangina, D.V. Influence of microalloying with zirconium on the structure and properties of Cu–Cr alloy after high pressure torsion / D.V. Shangina, N.R. Bochvar, M.V. Gorshenkov [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 650. – P. 63-66. DOI: 10.1016/j.msea.2015.10.008.

15. Purcek, G. Influence of high pressure torsion-induced grain refinement and subsequent aging on tribological properties of Cu-Cr-Zr alloy / G. Purcek, H. Yanar, D.V. Shangina [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 742. – P. 325-333. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.303.

16. Murashkin, M.Y. Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity / M.Y. Murashkin, I. Sabirov, X. Sauvage, R.Z. Valiev // *Journal*

of Materials Science. – 2016. – Vol. 51, № 1. – P. 33-49. DOI: 10.1007/s10853-015-9354-9.

17. Kapoor, G. The Influence of Severe Plastic Deformation and Subsequent Annealing on the Microstructure and Hardness of a Cu–Cr–Zr Alloy / G. Kapoor, T. Kvackaj, A. Heczal [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 10. – P. 2241. DOI: 10.3390/ma13102241.

18. Ko, Y.G. Mechanical and electrical responses of nanostructured Cu–3wt%Ag alloy fabricated by ECAP and cold rolling / Y.G. Ko, S. Namgung, B.U. Lee, D.H. Shin // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 504. – P. S448-S451. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.198.

19. Bodyakova, A. Regularities of microstructure evolution in a Cu–Cr–Zr Alloy during severe plastic deformation / A. Bodyakova, M. Tkachev, G.I. Raab [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 16. – P. 5745. DOI: 10.3390/ma15165745.

20. Gu, C.F. Grain size dependent texture evolution in severely rolled pure copper / C.F. Gu, M. Hoffman, L.S. Toth, Y.D. Zhang // Materials Characterization. – 2015. – Vol. 101. – P. 180-188. DOI: 10.1016/j.matchar.2015.02.003.

21. Mishin, O.V. Microstructural aspects of rolling deformation in ultrafine-grained copper / O.V. Mishin, G. Gottstein // Philosophical Magazine A. – 1998. – Vol. 7, № 2. – P. 373-388. DOI: 10.1080/01418619808241909.

22. Ranjbar Bahadori, Sh. Microstructural homogenization of ECAPed copper through post-rolling / Sh. Ranjbar Bahadori, K. Dehghani, F. Bakhshandeh // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – Vol. 588. – P. 260-264. DOI: 10.1016/j.msea.2013.09.039.

23. Liu, F. Dislocation ordering and texture strengthening of naturally aged Al–Cu–Mg alloy / F. Liu, Z.Y. Liu, G.Y. He, L.N. Ou // Journal of Materials Science & Technology. – 2022. – Vol. 118. – P. 1-14. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.12.011.

24. León, K.V. Optimisation of strength and ductility of Cu–Cr–Zr by combining severe plastic deformation and precipitation / K.V. León, M.A. Muñoz-Morris, D.G. Morris // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Vol. 536. – P. 181-189. DOI: 10.1016/j.msea.2011.12.098.

25. 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 [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 649. – P. 114-122. DOI: 10.1016/j.msea.2015.09.111.
26. Zhang, P. Effect of cryorolling on microstructure and property of high strength and high conductivity Cu–0.5wt.%Cr alloy / P. Zhang, J. Shi, Y. Yu [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2020. – Vol. 30, № 9. – P. 2472-2479. DOI: 10.1016/S1003-6326(20)65393-6.
27. 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*. – 2021. – Vol. 802. – P. 140413. DOI: 10.1016/j.msea.2020.140413.
28. Weatherly, G.C. Precipitation in a Cu-0,55 wt.% Cr alloy / G.C. Weatherly, P. Humble, D. Borland // *Acta Metallurgica*. – 1979. – Vol. 27, № 12. – P. 1815-1828. DOI: 10.1016/0001-6160(79)90072-5.
29. Ding, H. Predictive modeling of grain refinement during multi-pass cold rolling / H. Ding, N. Shen, Y.C. Shin // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2012. – Vol. 212, № 5. – P. 1003-1013. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2011.12.005.
30. Humphreys, F.J. The effect of dispersed phases upon dislocation distributions in plastically deformed copper crystals / F.J. Humphreys, J.W. Martin // *Philosophical Magazine*. – 1967. – Vol. 16, № 143. – P. 927-957. DOI: 10.1080/14786436708229685.
31. Dybiec, H. Flow stress and structure of age-hardened Cu-0.4wt.%Cr alloy after large deformation / H. Dybiec, Z. Rdzawski, M. Richert // *Materials Science and Engineering: A*. – 1989. – Vol. 108. – P. 97-104. DOI: 10.1016/0921-5093(89)90410-3.
32. Stewart, A.T. Dislocation-particle interactions in plastically deformed two-phase aluminium crystals / A.T. Stewart, J.W. Martin // *Acta Metallurgica*. – 1975. – Vol. 23, № 1. – P. 1-7. DOI: 10.1016/0001-6160(75)90062-0.
33. Hughes, D.A. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. / D.A. Hughes, N. Hansen // *Acta Metallurgica*. – 1997. – Vol. 45. – P. 3871-3886.
34. Valiev, R.Z. Bulk nanostructured materials / R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. – Wiley, 2013.

35. Bulk nanostructured materials with multifunctional properties / I. Sabirov, N.A. Enikeev, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev. – Cham : Springer International Publishing, 2015.
36. Valiev, R.Z. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: ten years later / R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita [et al.] // JOM. – 2016. – Vol. 68, № 4. – P. 1216-1226. Doi: 10.1007/s11837-016-1820-6.
37. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Академкнига, 2007. – 400 с.
38. Valiev, R.Z. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R.Z. Valiev, T.G. Langdon // Progress in Materials Science. – 2006. – Vol. 51, № 7. – P. 881-981. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.003.
39. Conrad, H. Grain size dependence of the plastic deformation kinetics in Cu / H. Conrad // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 341, № 1-2. – P. 216-228. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00238-1.
40. Ke, M. Observation and measurement of grain rotation and plastic strain in nanostructured metal thin films / M. Ke, S.A. Hackney, W.W. Milligan, E.C. Aifantis // Nanostructured Materials. – 1995. – Vol. 5, № 6. – P. 689-697. DOI: 10.1016/0965-9773(95)00281-1.
41. Xue, Q. Mechanisms for initial grain refinement in OFHC copper during equal channel angular pressing / Q. Xue, I. Beyerlein, D. Alexander, G. Gray III // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55, № 2. – P. 655-668. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.08.049.
42. Mishra, A. Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis / A. Mishra, B. Kad, F. Gregori, M. Meyers // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55, № 1. – P. 13-28. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.07.008.
43. Li, J. Experimental study on pure copper subjected to different severe plastic deformation modes / J. Li, F. Li, C. Zhao [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 656. – P. 142-150. DOI: 10.1016/j.msea.2016.01.018.
44. Dalla Torre, F. Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1–16 passes / F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin [et al.]

// Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52, № 16. – P. 4819-4832. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.06.040.

45. Cubero-Sesin, J.M. High-pressure torsion for fabrication of high-strength and high-electrical conductivity Al micro-wires / J.M. Cubero-Sesin, H. In, M. Arita [et al.] // Journal of Materials Science. – 2014. – Vol. 49, № 19. – P. 6550-6557. DOI: 10.1007/s10853-014-8240-1.

46. Murashkin, M.Yu. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt. % RE (RE = 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation / M.Yu. Murashkin, I. Sabirov, A.E. Medvedev [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 90. – P. 433-442. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.10.163.

47. Shen, T.D. Formation, solid solution hardening and softening of nanocrystalline solid solutions prepared by mechanical attrition / T.D. Shen, C.C. Koch // Acta Materialia. – 1996. – Vol. 44, № 2. – P. 753-761. DOI: 10.1016/1359-6454(95)00178-6.

48. Aguilar, C. A thermodynamic approach to energy storage on mechanical alloying of the Cu–Cr system / C. Aguilar, V. de P. Martinez, J.M. Palacios [et al.] // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 57, № 3. – P. 213-216. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.04.006.

49. Michaelsen, C. Phase formation and thermodynamics of unstable Cu–Cr alloys / C. Michaelsen, C. Gente, R. Bormann // Journal of Materials Research. – 1997. – Vol. 12, № 6. – P. 1463-1467. DOI: 10.1557/JMR.1997.0201.

50. Muñoz-Morris, M.A. A study of changes taking place in Cu–Cr–Zr alloy during severe plastic deformation and annealing as evaluated by thermoelectric power measurements / M.A. Muñoz-Morris, K. Valdés León, F.G. Caballero, D.G. Morris // Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 67, № 10. – P. 806-809. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.07.018.

51. Huang, Y. The effect of cryogenic temperature and change in deformation mode on the limiting grain size in a severely deformed dilute aluminium alloy / Y. Huang, P.B. Prangnell // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56, № 7. – P. 1619-1632. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.12.017.

52. Pippan, R. Saturation of fragmentation during severe plastic deformation / R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor [et al.] // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Vol. 40, № 1. – P. 319-343. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104445.
53. Prangnell, P.B. Mechanisms of formation of submicron grain structures by severe deformation / P.B. Prangnell, Y. Huang, M. Berta, P.J. Apps // *Materials Science Forum*. – 2007. – Vol. 550. – P. 159-168. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.550.159.
54. Hebesberger, T. Structure of Cu deformed by high pressure torsion / T. Hebesberger, H.P. Stüwe, A. Vorhauer [et al.] // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, № 2. – P. 393-402. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.043.
55. Mohamed, F.A. On the minimum grain size obtainable by equal channel angular pressing / F.A. Mohamed, S.S. Dheda // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 580. – C. 227-230. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.104.
56. Stepanov, N.D. Effect of cold rolling on microstructure and mechanical properties of copper subjected to ECAP with various numbers of passes / N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 554. – P. 105-115. DOI: 10.1016/j.msea.2012.06.022.
57. Jiang, Y. An investigation on rolling texture transition in copper preprocessed by equal channel angular pressing / Y. Jiang, R. Zhu, J.T. Wang, Z.S. You // *Journal of Materials Science*. – 2016. – Vol. 51, № 12. – P. 5609-5624. DOI: 10.1007/s10853-016-9862-2.
58. Jiang, Y. Revealing the high strength and high thermal stability of a nanolamellar Cu-0.1 at.% Zr alloy / Y. Jiang, S. Li, N. Liang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2024. – Vol. 276. – P. 120163. DOI: 10.1016/j.actamat.2024.120163.
59. Medvedev, A.E. On the effect of ECAP and subsequent cold rolling on the microstructure and properties of electromagnetically cast Al–Fe alloys / A.E. Medvedev, O.O. Zhukova, V.U. Kazykhanov [et al.] // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. – 2022. – Vol. 5, № 4. – P. 484-495. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2022.06.001.

60. Hazra, S.S. Effect of cold rolling on as-ECAP interstitial free steel / S.S. Hazra, A.A. Gazder, A. Carman, E. V. Pereloma // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2011. – Vol. 42, № 5. – P. 1334-1348. DOI: 10.1007/s11661-010-0535-5.

61. Stolyarov, V.V. Deformability, microstructure, and fracture of ultrafine-grained titanium during cold rolling / V.V. Stolyarov // Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – Vol. 2023, № 10. – P. 1467-1473. DOI: 10.1134/S0036029523100348.

62 Stolyarov, V.V. Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling / V.V Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V Alexandrov [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 343, № 1-2. – P. 43-50. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00366-0.

63. Segal, V.M. Materials processing by simple shear / V.M. Segal // Materials Science and Engineering: A. – 1995. – Vol. 197, № 2. – P. 157-164. DOI: 10.1016/0921-5093(95)09705-8.

64. Du, Y. Zr-containing precipitate evolution and its effect on the mechanical properties of Cu–Cr–Zr alloys / Y. Du, Y. Zhou, K. Song [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 14. – P. 1451-1458. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.07.020.

65. Miao, Y. Effect of aging temperature on microstructure and softening property of the Cu-Cr-Zr-Nb alloy / Y. Miao, C. Gan, W. Jin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 983. – P. 173818. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173818.

66. Kawakatsu, I. Properties of High Zirconium Cu-Zr-Cr Alloys and Their Isothermal Diagram of the Copper Corner / I. Kawakatsu, H. Suzuki, H. Kitano // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1967. – Vol. 31, № 11. – P. 1253-1257. DOI: 10.2320/jinstmet1952.31.11\_1253.

67. Wang, Y.D. Thermal stability behaviors of ultrafine-grained Cu-Cr-Zr alloy processed by friction stir processing and rolling methods / Y.D. Wang, F.C. Liu, P. Xue [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 950. – P. 169957. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169957.

68. Chbihi, A. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper / A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, № 11. – P. 4575-4585. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.01.038.
69. 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. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00852-3.
70. Peng, L. The phase transformation and strengthening of a Cu-0.71 wt% Cr alloy / L. Peng, H. Xie, G. Huang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 708. – P. 1096-1102. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.069.
71. Knights, R.W. Precipitation of chromium in copper and copper-nickel base alloys / R.W. Knights, P. Wilkes // *Metallurgical Transactions*. – 1973. – Vol. 4, № 10. – P. 2389-2393. DOI: 10.1007/BF02669380.
72. Komem, Y. Precipitation at coherency loss in Cu-0.35 wt pct Cr / Y. Komem, J. Rezek // *Metallurgical Transactions A*. – 1975. – Vol. 6, № 3. – P. 549. DOI: 10.1007/BF02658413.
73. Fujii, T. Crystallography and morphology of nanosized Cr particles in a Cu–0.2% Cr alloy / T. Fujii, H. Nakazawa, M. Kato, U. Dahmen // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48, № 5. – P. 1033-1045. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00411-5.
74. Hatakeyama, M. 3D-AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu–Cr–Zr alloy / M. Hatakeyama, T. Toyama, J. Yang [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 386-388. – P. 852-855. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.266.
75. Wan, X. First-principles study of phase transformations in Cu–Cr alloys / X. Wan, W. Xie, H. Chen [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 862. – P. 158531. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158531.
76. 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. DOI: 10.1007/s10853-007-2159-8.
77. Holzwarth, U. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing / U. Holzwarth, H. Stamm // *Journal*



of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 279, № 1. – P. 31-45. DOI: 10.1016/S0022-3115(99)00285-8.

78. Tang, N.Y. Precipitation and aging in high-conductivity Cu–Cr alloys with additions of zirconium and magnesium / N.Y. Tang, D.M.R. Taplin, G.L. Dunlop // Materials Science and Technology. – 1985. – Vol. 1, № 4. – P. 270-275. DOI: 10.1179/mst.1985.1.4.270.

79. Zhang, Y. Aging behavior and precipitates analysis of the Cu–Cr–Zr–Ce alloy / Y. Zhang, A.A. Volinsky, H.T. Tran [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 650. – P. 248-253. DOI: 10.1016/j.msea.2015.10.046.

80. Chen, G. Effects of content ratio of Cr and Zr on a non-vacuum smelted Cu–Cr–Zr–RE alloy / G. Chen, M. Wang, H. Yu, H. He // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1011. – P. 178430. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.178430.

81. Yang, K. Recent development of advanced precipitation-strengthened Cu alloys with high strength and conductivity: A review / K. Yang, Y. Wang, M. Guo [et al.] // Progress in Materials Science. – 2023. – Vol. 138. – P. 101141. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101141.

82. Dybiec, H. Flow Stress and Structure of Age-hardened Cu-0.4wt.%Cr Alloy after Large Deformation / H. Dybiec, Z. Rdzawski, M. Richert // Materials Science and Engineering. – 1989. – Vol. 108. – P. 97-104.

83. Saray, O. Biaxial deformation behavior and formability of precipitation hardened ultra-fine grained (UFG) Cu–Cr–Zr alloy / O. Saray // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 656. – P. 120-129. DOI: 10.1016/j.msea.2016.01.021.

84. Мелёхин, Н.В. Влияние равноканально-углового прессования на процесс выделения частиц в сплаве Cu–Cr–Zr / Н.В. Мелёхин, В.Н. Чувильдеев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 5, № 1. – С. 55-61.

85. Chu, Z.Q. Simultaneously enhancing mechanical properties and electrical conductivity of Cu-0.5%Cr alloy as 5G connector material / Z.Q. Chu, K.X. Wei, W. Wei [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 948. – P. 169750. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169750.

86. Iwahashi, Y. An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing / Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon // *Acta Materialia*. – 1997. – Vol. 45, № 11. – P. 4733-4741. DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00100-6.

87. Higuera-Cobos, O.F. Texture and fatigue behavior of ultrafine grained copper produced by ECAP / O.F. Higuera-Cobos, J.A. Berrios-Ortiz, J.M. Cabrera // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 609. – P. 273-282. DOI: 10.1016/j.msea.2014.05.011.

88. Kocich, R. Numerical and experimental analysis of twist channel angular pressing (TCAP) as a SPD process / R. Kocich, L. Kunčická, M. Mihola, K. Skotnicová // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 563. – P. 86-94. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.047.

89. Kocich, R. Twist channel multi-angular pressing (TCMAP) as a new SPD process: Numerical and experimental study / R. Kocich, A. Macháčková, L. Kunčická // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 612. – P. 445-455. DOI: 10.1016/j.msea.2014.06.079.

90. Fouad, D.M. Numerical and experimental analysis of multi-channel spiral twist extrusion processing of AA5083 / D.M. Fouad, A. Moataz, W.H. El-Garaihy, H.G. Salem // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – Vol. 764. – P. 138216. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138216.

91. Orlova, T.S. The key role of grain boundary state in deformation-induced softening effect in Al processed by high pressure torsion / T.S. Orlova, D.I. Sadykov, D.A. Kirilenko [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2023. – Vol. 875. – P. 145122. DOI: 10.1016/j.msea.2023.145122.

92. Čížek, J. Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion / J. Čížek, M. Janeček, O. Srba [et al.] // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59, № 6. – P. 2322-2329. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.12.028.

93. Khereddine, A.Y. Microstructures and textures of a Cu–Ni–Si alloy processed by high-pressure torsion / A.Y. Khereddine, F. Hadj Larbi, H. Azzeddine [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 574. – P. 361-367. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.051.

94. Raj, K.H. Study of friction stir processing (FSP) and high pressure torsion (HPT) and their effect on mechanical properties / K.H. Raj, R.S. Sharma, P. Singh, A. Dayal // *Procedia Engineering*. – 2011. – Vol. 10. – P. 2904-2910. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.04.482.

95. Ravi, L. Enhancing mechanical, and tribological properties of aluminum metal matrix composite reinforced with high entropy alloy using friction stir processing / L. Ravi, P.W. Vanaraj, B.S. Subathra [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2025. – Vol. 338. – P. 130614. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2025.130614.

96. Bodyakova, A. Effect of friction-stir processing and subsequent aging treatment on microstructure and service properties of Cu-Cr-Zr alloy / A. Bodyakova, S. Malopfeev, M. Tkachev [et al.] // *Materials Characterization*. – 2024. – Vol. 216. – P. 114225. DOI: 10.1016/j.matchar.2024.114225.

97. Wang, C. Study on the microstructure and mechanical properties of Al matrix composites reinforced with nano Ni via friction stir processing / C. Wang, X. Zhu, K. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2025. – Vol. 36. – P. 2284-2296. DOI: 10.1016/j.jmrt.2025.03.270.

98. Tohidi, A.A. Nanograined Ti–Nb microalloy steel achieved by Accumulative Roll Bonding (ARB) process / A.A. Tohidi, M. Ketabchi, A. Hasannia // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 577. – P. 43-47. DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.025.

99. Monzen, R. Mechanical properties of precipitation strengthening Cu-base alloys highly deformed by ARB process / R. Monzen, Y. Takagawa, C. Watanabe [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2011. – Vol. 10. – P. 2417-2422. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.04.398.

100. Zhang, Y. Preparing large-scale, uniform, and high-performance Cu–Cr–Zr strips by a novel continuous expanding extrusion process / Y. Zhang, X. Yun, R. Zhao [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 27. – P. 3860-3869. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.10.305.

101. Abib, K. On the microstructure and texture of Cu-Cr-Zr alloy after severe plastic deformation by ECAP / K. Abib, J.A.M. Balanos, B. Alili, D. Bradai // *Materials Characterization*. – 2016. – Vol. 112. – P. 252-258. DOI: 10.1016/j.matchar.2015.12.026.

102. Vinogradov, A. Effect of strain path on structure and mechanical behavior of ultra-fine grain Cu-Cr alloy produced by equal-channel angular pressing / A. Vinogradov, T. Ishida, K. Kitagawa, V. Kopylov // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, № 8. – P. 2181-2192. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.01.046.
103. Barber, R.E. Product yield for ECAE processing / R.E. Barber, T. Dudo, P.B. Yasskin, K.T. Hartwig // *Scripta Materialia*. – 2004. – Vol. 51, № 5. – P. 373-377. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.05.022.
104. Jiang, Y. Revealing the high strength and high thermal stability of a nano-lamellar Cu-0.1 at.% Zr alloy / Y. Jiang, S. Li, N. Liang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2024. – Vol. 276. – P. 120163. DOI: 10.1016/j.actamat.2024.120163.
105. Zhao, Z. Effect of magnesium on microstructure and properties of Cu-Cr alloy / Z. Zhao, Z. Xiao, Z. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 752. – P. 191-197. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.159.
106. Xu, S. Effect of Ag addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Cr alloy / S. Xu, H. Fu, Y. Wang, J. Xie // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – Vol. 726. – P. 208-214. DOI: 10.1016/j.msea.2018.04.077.
107. An, X.H. Effects of stacking fault energy on the thermal stability and mechanical properties of nanostructured Cu–Al alloys during thermal annealing / X.H. An, S. Qu, S.D. Wu, Z.F. Zhang // *Journal of Materials Research*. – 2011. – Vol. 26, № 3. – P. 407-415. DOI: 10.1557/jmr.2010.39.
108. Кан, Р.У. Физическое металловедение / Р.У. Кан, П. Хаазен. – М.: Металлургия, 1983. – Т. 3. – 663 с.
109. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце. – М.: Мир, 1971. – 504 с.
110. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, М.М. Бронфин. – М.: Металлургия, 1986. – 312 с.
111. Guo, X. Effect of Cr addition on the microstructure evolution, precipitation behavior and properties of Cu–Ag alloy / X. Guo, L. Zhang, D. Zhang [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2024. – Vol. 894. – P. 146186. DOI: 10.1016/j.msea.2024.146186.

112. Liu, F. Enhanced combination of mechanical and electrical properties of a Cu-Cr-Zr alloy by optimized two-step thermomechanical treatment / F. Liu, F. Zhao, W. Liu [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2024. – Vol. 39. – P. 108876. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.108876.

113. Li, J. Effect of Cr and Sn additions on microstructure, mechanical-electrical properties and softening resistance of Cu–Cr–Sn alloy / J. Li, H. Ding, B. Li [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – Vol. 802. – P. 140628. DOI: 10.1016/j.msea.2020.140628.

114. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Часть 2. Деформация / М.А. Штремель. – М.: МИСИС, 1997. – Т. 2. – 527 с.

115. Лившиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Липецкий. – М.: Металлургия, 1980. – 224 с.

116. Келли, А. Дисперсионное твердение / А. Келли, Р. Николсон. – М.: Металлургия, 1966. – 298 с.

117. Li, Z. Effects of different Cr contents on microstructure, mechanical and electrical properties of Cu-Zr-Cr alloy / Z. Li, M. Zhou, K. Jing [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2024. – Vol. 38. – P. 108408. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.108408.

118. Matthiessen, A. On the influence of temperature on the electric conducting-power of alloy / A. Matthiessen, C. Vogt // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1894. – Vol. 154. – P. 167-200.

119. Лухвич, А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов / А.А. Лухвич. – Минск: Наука и техника, 1976. – 104 с.

120. Huang, X. The influence of precipitation transformation on Young's modulus and strengthening mechanism of a Cu–Be binary alloy / X. Huang, G. Xie, X. Liu [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – Vol. 772. – P. 138592. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138592.

121. Zhang, H. Precipitation behavior, microstructure and properties of aged Cu-1.7 wt% Be alloy / H. Zhang, Y. Jiang, J. Xie [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 773. – P. 1121-1130. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.296.

122. Guoliang, W. The precipitation behavior and strengthening of a Cu-2.0wt% Be alloy / X. Guoliang, W. Qiangsong, M. Xujun [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2012. – Vol. 558. – P. 326-330. DOI: 10.1016/j.msea.2012.08.007.

123. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник / ред.: М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей; Н.Х. Абрикосов. – М.: Наука, 1979. – 248 с.

124. Sarkeeva, E.A. The influence of aging on the microstructure and properties of UFG Cu-0.5%Cr alloy obtained by equal channel angular pressing and cold rolling / E.A. Sarkeeva, I.V. Alexandrov // Materials Technologies Design. – 2024. – Vol. 6, № 2 (17). – P. 92-98. DOI: 10.54708/26587572\_2024\_621792.

125. Sarkeeva, E.A. High strength, electrical conductivity and thermostability of nanostructured Cu-0.5Cr-0.2Zr alloy produced by equal channel angular pressing, cold rolling and aging / E.A. Sarkeeva, I.V. Alexandrov // Materials Technologies Design. – 2024. – Vol. 6, № 3 (18). – P. 83-91. DOI: 10.54708/26587572\_2024\_631883.

126. Колмогоров, В.Л. Напряжения, деформации, разрушение / В.Л. Колмогоров. – М.: Металлургия, 1970. – 229 с.

127. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению / М. Беккерт, Х. Клемм. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.

128. Утевский, Л.М. Дефракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. – М.: Металлургия, 1973. – 583 с.

129. Miller, M.K. Atom probe tomography / M.K. Miller. – Boston, MA: Springer US, 2000.

130. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 631 с.

131. Zhang, Y. Mechanical properties and rolling behaviors of nano-grained copper with embedded nano-twin bundles / Y. Zhang, N.R. Tao, K. Lu // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56, № 11. – P. 2429-2440. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.01.030.

132. Салтыков, С.А. Стериометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.

133. ГОСТ 27333-87. Контроль неразрушающий. Измерение удельной электрической проводимости цветных металлов вихретоковым методом. – М., 1987.

134. Саркеева, Е.А. Эволюция микроструктуры, прочности, пластичности и электропроводности в ультрамелкозернистом сплаве Cu–0,5Cr при холодной прокатке и старении / Е.А. Саркеева, И.В. Александров // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2022. – Т. 86, № 11. – С. 1553-1559. DOI: 10.31857/S0367676522110230.

135. Liu, Q. Microstructure and strength of commercial purity aluminium (AA 1200) cold-rolled to large strains / Q. Liu, X. Huang, D.J. Lloyd, N. Hansen // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50, № 15. – P. 3789-3802. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00174-X.

136. Swanson, H.E. Standard X-ray diffraction powder patterns / H.E. Swanson, H.F. McMurdie, M.C. Morris, E.H. Evans. – Washington, 1953. – 108 p.

137. Hughes, D.A. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms / D.A. Hughes, N. Hansen // Acta Materialia. – 1997. – Vol. 45, № 9. – P. 3871-3886. DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00027-X.

138. Sauvage, X. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite / X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53, № 7. – P. 2127-2135. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.01.024.

139. Kilametov, A.R. Microstructure evolution in copper under severe plastic deformation detected by in situ X-ray diffraction using monochromatic synchrotron light / A.R. Kilametov, G. Vaughan, A.R. Yavari [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – Vol. 503, № 1-2. – P. 10-13. DOI: 10.1016/j.msea.2008.11.023.

140. Ungár, T. Vacancy production during plastic deformation in copper determined by in situ X-ray diffraction / T. Ungár, E. Schafler, P. Hanák [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Vol. 462, № 1-2. – P. 398-401. DOI: 10.1016/j.msea.2006.03.156.

141. Li, S. Texture formation during equal channel angular extrusion of fcc and bcc materials: comparison with simple shear / S. Li, I.J. Beyerlein, M.A.M. Bourke //

Materials Science and Engineering: A. – 2005. – Vol. 394, № 1-2. – P. 66-77. DOI: 10.1016/j.msea.2004.11.032.

142. Ungár, T. Stage IV work hardening in cell forming materials, part II: A new mechanism / T. Ungár, M. Zehetbauer // Scripta Materialia. – 1996. – Vol. 35, № 12. – P. 1467-1473. DOI: 10.1016/S1359-6462(96)00320-X.

143 Sarkeeva, E.A. Effect of cold rolling on the structure and properties of the UFG Cu-0.5wt%Cr alloy /, G.I. Raab, W. Wei, I.V Alexandrov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 672, № 1. – P. 012056. DOI: 10.1088/1757-899X/672/1/012056.

144. Belyakov, A. Regularities of deformation microstructures in ferritic stainless steels during large strain cold working / A. Belyakov, K. Tsuzaki, Y. Kimura // ISIJ International. – 2008. – Vol. 48, № 8. – P. 1071-1079. DOI: 10.2355/isijinternational.48.1071.

145. Masuda, T. Achieving highly strengthened Al-Cu-Mg alloy by grain refinement and grain boundary segregation /, X. Sauvage, S. Hirose, Z. Horita // Materials Science and Engineering A. – 2020. – Vol. 793. - P. 139668.

146. Бокштейн, С.З. Диффузия и структура металлов / С.З. Бокштейн. – М.: Металлургия, 1973. – 208 с.

147. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

148. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.

149. Козлов, Э.В. Зеренная структура, геометрически необходимые дислокации и частицы вторых фаз в поликристаллах микро- и мезоуровня / Э.В. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова (Петрова) // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 4, № 12. – С. 93-106.

150. Sarkeeva, E.A. Effect of cold rolling on the structure and properties of the UFG Cu-0.5wt%Cr alloy /, G.I. Raab, W. Wei, I.V Alexandrov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 672, № 1. – P. 012056. DOI: 10.1088/1757-899X/672/1/012056.



151. Enikeev, N.A. Kinetic dislocation model of microstructure evolution during severe plastic deformation / N.A. Enikeev, H.S. Kim, I.V. Alexandrov // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 460-461. – P. 619-623. DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.005.

152. Abramova, M. Effect of cold rolling on microstructure and mechanical properties of Cu-0,5%Cr-0,2%Zr subjected to ECAP with various NUMBERS of passes / M. Abramova, E. Sarkeeva, W. Wei // *MATEC Web of Conferences*. – 2017. – Vol. 129. – P. 02031. DOI: 10.1051/mateconf/201712902031.

153. Sarkeeva, E. Thermal Stability of Microstructure and Properties of Cu-0.5Cr-0.2Zr Alloy Subjected to ECAP and Cold Rolling / E. Sarkeeva, M.M. Abramova, W. Wei // *Defect and Diffusion Forum*. – 2018. – Vol. 385. – P. 278-283. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.385.278.

154. Nemoto, M. Equal-channel angular pressing: A novel tool for microstructural control /, Z. Horita, M. Furukawa, T.G. Langdon // *Metals and Materials International*. – 1998. – Vol. 4, № 6. – P. 1181-1190. DOI: 10.1007/bf03025992.

155. Sarkeeva, E.A. The effect of Cr and Zr content on the microstructure and properties of the Cu-Cr-Zr system alloy / E.A. Sarkeeva, V.D. Sitdikov, G.I. Raab [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 447. – P. 012065. DOI: 10.1088/1757-899X/447/1/012065.

156. Sarkeeva, E. Thermal stability of microstructure and properties of Cu-0.5Cr-0.2Zr alloy subjected to ECAP and cold rolling / E. Sarkeeva, M.M. Abramova, W. Wei // *Defect and Diffusion Forum*. – 2018. – Vol. 385. – P. 278-283. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.385.278.

157. Qin, L. Microstructure and properties of Cu–Ni–Co–Si–Cr–Mg alloy by multistage thermomechanical treatment /, T. Zhou, X. Jiang [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2023. – Vol. 33, № 12. – P. 3739-3755. DOI: 10.1016/S1003-6326(23)66367-8.

158. Alexandrov, I.V. Microstructure evolution in a Cu-0.5Cr-0.2Zr alloy subjected to equal channel angular pressing, rolling or aging / I.V. Alexandrov, V.D. Sitdikov, M.M.

Abramova [et al.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2016. – Vol. 25, № 10. – P. 4303-4309. DOI: 10.1007/s11665-016-2267-1.

159. Колобов, Ю.Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.

160. Kilmametov, A.R. Microstructure evolution in copper under severe plastic deformation detected by in situ X-ray diffraction using monochromatic synchrotron light / A.R. Kilmametov, G. Vaughan, A.R. Yavari [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. 503, № 1-2. – P. 10-13. DOI: 10.1016/j.msea.2008.11.023.

161. Zehetbauer, M. Bulk nanostructured materials / M. Zehetbauer, Y.T. Zhu. – Wiley-VCH, 2009. – 710 p.

162. Sarkeeva, E.A. Elevated tribological characteristics of ultrafine grained conductive Cu-0.5Cr-0.2Zr alloy / E.A. Sarkeeva, M.M. Abramova, R.A. Oreshkina [et al.] // Materials Physics and Mechanics. – 2015. – Vol. 24. – P. 211-217.

163. Zhilyaev, A.P. Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy subjected to intense plastic deformation / A.P. Zhilyaev, I. Shakhova, A. Morozova [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 654. – P. 131-142. DOI: 10.1016/j.msea.2015.12.038.

164. Xiang, C. Effect of combined addition of Zr and Mg on the microstructure and properties of a Cu–Cr–Sn–Zn alloy for etching lead frame / C. Xiang, X. Li, Y. Mo [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2024. – Vol. 912. – P. 146990. DOI: 10.1016/j.msea.2024.146990.

165 Gong, L. Texture evolution and strengthening mechanism of CuCrZr alloys during cold rolling / L. Gong, Y. Huang, Z. Han [et al.] // Vacuum. – 2024. – Vol. 221. – P. 112908. DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112908.

166. Murashkin, M.Yu. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt. % RE (RE = 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation / M.Yu. Murashkin, I. Sabirov, A.E. Medvedev [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 90. – P. 433-442. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.10.163.

167. Zhang, X. Microstructure and strengthening mechanisms in cold-drawn pearlitic steel wire / X. Zhang, A. Godfrey, X. Huang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59, № 9. – P. 3422-3430. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.02.017.

168. Sarkeeva, E.A. Contribution of structural parameters to the strength and electrical conductivity of Cu-0.5%Cr alloy subjected to ECAP and cold rolling / E.A. Sarkeeva, I.V Alexandrov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 1008, № 1. – P. 012057. DOI: 10.1088/1757-899X/1008/1/012057.

169. Chembarisova, R.G. Contribution of structural factors to the specific electrical resistance of nanostructured Cu-Cr-Zr alloy / R.G. Chembarisova, E.A. Sarkeeva, I.V Alexandrov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 672, № 1. – P. 012023. DOI: 10.1088/1757-899X/672/1/012023.

170. Yanushkevich, Z. Structural strengthening of an austenitic stainless steel subjected to warm-to-hot working / Z. Yanushkevich, A. Mogucheva, M. Tikhonova [et al.] // *Materials Characterization*. – 2011. – Vol. 62, № 4. – P. 432-437. DOI: 10.1016/j.matchar.2011.02.005.

171. Chembarisova, R.G. Influence of grain boundaries on the electrical conductivity of copper alloys / R.G. Chembarisova // *Technical Physics*. – 2020. – Vol. 65, № 4. – P. 593-601. DOI: 10.1134/S1063784220040040.

172. Li, C. A novel way for fabricating ultrafine grained Cu-4.5 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite with high strength and electrical conductivity / C. Li, Y. Xie, D. Zhou [et al.] // *Materials Characterization*. – 2019. – Vol. 155. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.06.017.

173. Sauvage, X. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys / X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Y. Murashkin [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 98. – P. 355-366. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.039.

174. Karolik, A.S. Calculation of electrical resistivity produced by dislocations and grain boundaries in metals / A.S. Karolik, A.A. Luhvich // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1994. – Vol. 75, № 1. – P. 14–20.

175. Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – 806 с.

176. Y.I. Bourezg, Y.I. Kinetics of Cr clustering in a Cu-Cr-Zr alloy processed by equal-channel angular pressing: A DSC study / Y.I. Bourezg, K. Abib, H. Azzeddine, D. Bradai // *Thermochimica Acta*. – 2020. – Vol. 686. – P. 178550. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178550.

177. Filippov, V.V. The study of eutectoid decomposition kinetics of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> alloy / V.V. Filippov, D.A. Yagodin, A.A. Ryltseva [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 127, № 1. – P. 773-778. DOI: 10.1007/s10973-016-5530-7.

178. Gao, L. Aging behavior and phase transformation of the Cu-0.2 wt%Zr-0.15 wt%Y alloy / L. Gao, X. Yang, X. Zhang [et al.] // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 159. – P. 367-373. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.10.054.

179. Filippov, V.V. The study of eutectoid decomposition kinetics of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> alloy / V.V. Filippov, D.A. Yagodin, A.A. Ryltseva [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 127, № 1. – P. 773-778. DOI: 10.1007/s10973-016-5530-7.

180. Liu, W. Effect of vanadium on the microstructure and kinetics of discontinuous precipitation in Cu–3.2Ti–0.2Fe alloy / W. Liu, J. Li, X. Chen [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – Vol. 14. – P. 121-136. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.06.045.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

РӘСӘЙ ФЕДЕРАЦИЯҢЫ ФӘН ҺӘМ  
ЮҒАРЫ БЕЛЕМ БИРЕҮ МИНИСТРЛЫҒЫ  
ЮҒАРЫ БЕЛЕМ БИРЕҮ  
ФЕДЕРАЛЬ ДӘҮЛӘТ БЮДЖЕТ МӘҒАРИФ  
УЧРЕЖДЕНИЕҢЫ

«ӨФӨ ФӘН ҺӘМ ТЕХНОЛОГИЯЛАР  
УНИВЕРСИТЕТЫ»  
(Өфө университеты)

Зәки Вәлиди урамы, 32, Өфө калаһы, БР, 450076

тел.: 8 (347) 272-63-70 e-mail: rector@uust.ru https://uust.ru  
ОКПО 79067778 ОГРН 1220200037474 ИНН/КПП 0274975591/027401001

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И  
ТЕХНОЛОГИЙ»

(Уфимский университет, УУНиТ)

Заки Валиди ул., 32, Уфа, РБ, 450076

от 04.07.2025 г. № 2828/341-13  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Проректор УУНиТ по развитию образования

Ю. В. Рахманова

«04» 07 2025 г.

## АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертации

Саркеевой Елены Александровны

«Повышенные функциональные свойства холоднокатаных  
наноструктурных дисперсионно-твердеющих медных сплавов  
систем Cu-Cr и Cu-Cr-Zr»

в учебном процессе ФГБОУ ВО «УУНиТ»

Комиссия в составе председателя начальника управления развития образования Гариповой Г.Т. и членов: директора института технологий и материалов Хусаинова Ю.Г., заведующего кафедрой материаловедения и физики металлов Парфенова Е.В., составила настоящий акт, которым подтверждается, что результаты указанной диссертации использованы в учебном процессе при чтении лекций и проведении лабораторных работ по дисциплинам «Деформационно-термическая обработка материалов» и «Диффузионные процессы в металлах и сплавах» направления подготовки бакалавров 28.03.02 «Наноинженерия».

Председатель комиссии  
Начальник управления развития образования

Директор института  
технологий и материалов

Заведующий кафедрой МиФМ

Гарипова Г.Т.

Хусаинов Ю.Г.

Парфенов Е.В.