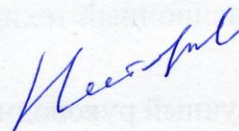


На правах рукописи



НЕСТЕРОВ Константин Михайлович

**ПРОЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО МЕДНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Cu-Cr**

Специальность:

**05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(металлургия и материаловедение)**

Автореферат

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

Уфа – 2017

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физики перспективных материалов ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Исламгалиев Ринат Кадыханович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Беляков Андрей Николаевич
ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»,
ведущий научный сотрудник, лаборатории
механических свойств наноструктурных и
жаропрочных материалов

доктор физико-математических наук
Найденкин Евгений Владимирович
ФГБУН «Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук», зав. лабораторией
физического материаловедения

Ведущая организация: ФГБУН «Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук» г. Москва

Защита состоится «22» декабря 2017г. в 14⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.288.11 в ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный авиационный технический университет» по адресу: 450008
г. Уфа, ул. К. Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный авиационный технический университет» и на сайте
www.ugatu.su.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.

Е.В. Бобрук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Низколегированные медные сплавы системы Cu-Cr (хромовые бронзы), используются в промышленности для изготовления электропроводов, контактов и электродов контактной сварки. В последние годы, в связи с быстрым развитием электротехнической промышленности, повысились требования к свойствам этих материалов, а именно к достижению более высоких значений прочности и электропроводности.

Известно, что перспективным направлением повышения прочностных свойств металлических материалов является создание в них ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД).

Вместе с тем, по литературным данным вклад легирующих элементов в электросопротивление медных сплавов может значительно превышать вклад остальных дефектов кристаллического строения, поэтому для сохранения повышенной электропроводности необходимо создание структуры, содержащей минимальное количество легирующих элементов в твёрдом растворе.

Одним из возможных путей сохранения повышенной электропроводности является создание УМЗ структуры, в которой атомы легирующих элементов были бы собраны в виде дисперсных частиц выделений, расположенных по границам зерен и тройным стыкам. Формирование такой структуры возможно за счет развития динамического старения, принимая во внимание, что выделение частиц является диффузионным процессом, а в УМЗ материалах отмечается повышенная зернограницная диффузия. Кроме этого, сохранению повышенной электропроводности в УМЗ состоянии способствует использование низколегированных медных сплавов, к которым относятся сплавы системы Cu-Cr.

К моменту постановки настоящей работы были известны единичные публикации, в которых была продемонстрирована возможность повышения прочности и сохранения электропроводности медных сплавов тройной системы Cu-Cr-Zr путём формирования УМЗ структуры методами ИПД. Вместе с тем, в системе Cu-Cr-Zr присутствует несколько видов различных частиц (Cr, Cu₅Zr и другие), что затрудняет изучение закономерностей их влияния на прочность, электропроводность и термическую стабильность в УМЗ состоянии. В опубликованных работах отсутствовала информация об изменениях фазового состава данных материалов как в процессе осуществления ИПД, так и при последующем термическом воздействии.

В настоящей работе в качестве материала для исследований был выбран сплав двойной системы Cu-Cr, в котором по литературным данным после старения выделяются частицы только одной фазы, а именно чистого хрома. Актуальной задачей в сплавах системы Cu-Cr являлось определение режимов ИПД, ведущих к достижению сочетания высокой прочности и электропроводности. Важным представлялось также проведение детальных исследований параметров УМЗ структуры в образцах, подвергнутых обработке методами ИПД и последующей ТО, для корректной оценки и анализа природы повышенной прочности и электропроводности.

Цель работы. Разработка научных принципов достижения высокой прочности и улучшенной электропроводности в медном сплаве системы Cu-Cr путём формирования УМЗ структуры и наноразмерных выделений второй фазы.

Задачи:

- Изучение особенностей УМЗ структуры в медном сплаве системы Cu-Cr после обработки различными методами ИПД.

- Исследование закономерностей влияния УМЗ структуры на прочность, электропроводность и усталость.

- Анализ вкладов различных структурных составляющих в прочность и удельное электросопротивление УМЗ сплава системы Cu-Cr.

Научная новизна работы: Впервые обнаружен эффект динамического старения в медном сплаве системы Cu-Cr в процессе интенсивной пластической деформации, приводящий к сочетанию высоких значений прочности, усталости и электропроводности.

Впервые определены и научно обоснованы оптимальные режимы ИПД, способствующие формированию УМЗ состояния в медном сплаве Cu-Cr с высокими значениями прочности, усталости и электропроводности.

Практическая значимость. Полученные результаты представляют непосредственный интерес для разработки опытно-промышленной технологии получения длинномерных прутков из УМЗ медного сплава Cu-Cr для широкого применения в электротехнической промышленности.

Положения, выносимые на защиту:

Научно-обоснованные режимы ИПД, ведущие к сочетанию высокой прочности и электропроводности в медном сплаве системы Cu-Cr. Эффект динамического старения, обусловленный снижением температуры начала выделения упрочняющих частиц в условиях деформации сдвигом под высоким давлением.

Анализ физических основ прочности УМЗ медного сплава системы Cu-Cr показавший, что наибольшее упрочнение достигается за счёт ультрамелкого размера зерна и дисперсионного упрочнения наноразмерными частицами хрома,

Анализ вкладов в удельное электросопротивление УМЗ медного сплава системы Cu-Cr, на основе которого достигнуто улучшение электропроводности за счёт уменьшения содержания легирующего элемента хрома внутри зёрен вследствие его диффузии к границам зерен.

Структурная модель, в согласии с которой в сплаве обеспечивается уникальное сочетание высоких значений прочности (790-845 МПа) и электропроводности (81-85% IACS), при формировании УМЗ состояния и выделений дисперсных частиц хрома при последующей термической обработке.

Личный вклад. Результаты, вошедшие в диссертацию, были получены лично автором. Автор проводил структурные исследования, механические испытания, анализировал полученные результаты. Автор принимал участие в постановке цели и задач, осуществлял интерпретацию полученных результатов, формулировал основные положения, выводы, а также принимал участие в подготовке статей к публикации.

Автор признателен сотрудникам Научно-исследовательского института физики перспективных материалов УГАТУ за сотрудничество в проведении исследований.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Международном симпозиуме «Объёмные наноструктурные материалы BNM-2011», Уфа, 2011; 11-й Международной конференции «Высокие давления 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Судак, Украина, 2012; II международной конференции по материалам для энергетики, Карлсруэ, Германия, 2013; Всероссийской молодежной школе-конференции «Современные проблемы металловедения», Пицунда, 2013; VIII Всероссийской зимней школе-семинаре аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники», Уфа, 2013; Международной конференции «Интенсивные пластические деформации - Nano SPD6», Метц, Франция, 2014; Международном симпозиуме «Объёмные наноструктурные материалы BNM-2015», Уфа, 2015.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0315 «Разработка методов повышения прочности и электропроводности медных сплавов» и соглашения № 14.B37.21.0738 «Разработка метода получения

термически стабильных ультрамелкозернистых медных сплавов с повышенными характеристиками прочности и электропроводности для промышленного применения», выполненных в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы»; проекта «Наноинженерия в машиностроении», выполненного в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2012-2013 гг.), проекта ведущей научной школы НШ-7996.2016.8 «Исследование и разработка наноструктурных проводниковых материалов на основе меди и алюминия с повышенной прочностью и электропроводностью».

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 5 научных статей в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ, 2 статьи в сборниках трудов конференций, получен 1 патент.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 89 наименований. Общий объём диссертации 103 страниц, в том числе 67 рисунков и 13 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы. Сформулированы её цель, задачи, научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** рассмотрены фазовый состав, режимы термообработки и свойства сплавов системы Cu-Cr. Представлен обзор методов ИПД, используемых для формирования УМЗ структуры в металлических материалах. Приведены литературные данные о структуре медных сплавов системы Cu-Cr, подвергнутых обработке различными методами ИПД. Рассмотрено влияние УМЗ структуры на прочностные и усталостные характеристики металлов и сплавов. Рассмотрены вклады различных структурных составляющих в упрочнение и электросопротивление медных материалов. Приведено обоснование выбора материала исследования.

На основе анализа литературных данных поставлены задачи исследований в диссертационной работе.

Во **второй главе** представлено описание использованных материалов и методик исследований.

В качестве материала для исследований был выбран горячекатанный пруток медного сплава системы Cu-Cr производства компании Wieland (Германия), который по результатам оптико-эмиссионного анализа, выполненного на спектрометре Bruker Q4 TASMAN, имел химический состав, приведенный ниже в таблице 1.

Перед закалкой на поверхность исходных заготовок медного сплава наносили защитное покрытие для предотвращения окисления поверхности. Затем образцы подвергали нагреву на воздухе до температуры 1050°C в течение 2 часов с последующей закалкой в воду.

Таблица 1 – Элементный состав медного сплава системы Cu-Cr

Элемент	Cr	Ag	Fe	P	Si	Cu
вес. %	0,5	0,12	0,06	0,06	0,05	остальное

Формирование УМЗ структуры в образцах диаметром 20 мм и толщиной 1 мм проводили на установке для интенсивной пластической деформации кручением в диапазоне температур 20-450°C под давлением 6 ГПа при количестве оборотов, равном 10. Логарифмическая степень деформации составила 6,3.

Обработку методом равноканального углового прессования (РКУП) выполняли, используя 8 проходов по маршруту Вс на оснастке с углом пересечения каналов 90 градусов при температурах 20 и 300°C на образцах диаметром 10 мм и длиной 60 мм. Эквивалентная степень деформации составила 5,33.

Исходным материалом для проведения обработки методом равноканального углового прессования по схеме Конформ (РКУП-К) служил закаленный прутки диаметром 16 мм. Прутки были подвергнуты восьми циклам РКУП-К при двух различных температурах 20 и 300°C на оснастке с квадратным поперечным сечением рабочего канала 15×15 мм и углом пересечения каналов 120 градусов. Эквивалентная степень деформации составила 5,43.

Изотермические отжиги проводили в лабораторной печи типа СНОЛ в жидкой ванне – в калийно-натриевой селитре в диапазоне температур 100-500°C. Погрешность определения температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100. Тонкие фольги готовили на установке «Tenipol-5» методом струйной электролитической полировки при напряжении 22-24 В с использованием электролита состава: 920 мл воды (H_2O), 70 мл ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), 15 мл глицерина ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$). Структуру РКУП образцов исследовали в поперечном сечении. Структуру ИПДК образцов изучали на середине радиуса.

Исследования размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций в исследованных состояниях проводили на дифрактометре Rigaku Ulyima IVc в Cu-K α излучении с длиной волны $\lambda = 1,5441 \text{ \AA}$, используя метод Уоррена-Авербаха.

Анализ процессов текстурообразования в медном сплаве системы Cu-Cr выполняли с использованием дифрактометра ДРОН-ЗМ, оснащенного автоматической текстурной приставкой. При съемке полюсных фигур (ПФ) использовалось фильтрованное рентгеновское излучение Cu K α_1 (0,15406 нм). Съемка на отражение проводилась в пределах изменения радиального угла γ от 0° до 75° и азимутального угла δ от 0° до 360°.

Диаметр облучаемой области соответствовал 0,6 мм. В случае РКУП и РКУП-К исследование проводилось в геометрическом центре продольного сечения заготовки, а в случае ИПДК в плоскости диска. В результате получали набор интенсивностей отраженных рентгеновских лучей. Результаты экспериментальных исследований представляли в виде полных ПФ в плоскости сдвига, рассчитанных с использованием пакета программ LaboTEX (www.labosoft.com.pl).

Микротвердость по методу Виккерса согласно ГОСТ 9450-60 измеряли на установке Микромет 5101, используя пирамидальный алмазный индентор, нагрузку 1 Н, время выдержки 10 с, вдоль диаметра ИПДК образцов и поперечном сечении РКУП образцов с шагом 1 мм. Статистическая погрешность не превышала 5%.

Удельную электрическую проводимость (далее электропроводность) определяли по ГОСТ 27333-87 при комнатной температуре вихретоковым методом, с использованием прибора ВЭ-27НЦ/6, с относительной погрешностью измерения 2%. Известно, что отожженной чистой меди, имеющей электропроводность 58 МСм/м (удельное электросопротивление 0,017241 мкОм•м), по международному стандарту IACS (international annealed copper standard) соответствует значение 100% IACS. Вследствие этого результаты измерений электропроводности в настоящей работе представлены в %IACS, то есть в процентах от электропроводности отожжённой чистой меди.

Испытания на одноосное растяжение проводили на установке для деформации малых образцов при комнатной температуре с начальной скоростью деформации

$1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В каждом состоянии испытывали по два образца с размерами рабочей базы $4,0 \times 1,0 \times 0,7 \text{ мм}^3$, вырезанными в продольном сечении РКУП заготовок. Рабочая база ИПДК образцов проходила через середину радиуса.

Исследование усталостных свойств проводили на специализированной установке на базе 3×10^6 циклов, частоте 30 Гц при асимметричном цикле напряжений и коэффициенте симметрии $R=0,1$ с использованием плоских образцов толщиной 1 мм.

В третьей главе представлены результаты исследований прочности и электропроводности УМЗ образцов, полученных при различных температурах ИПДК. Известно, что структура металлических материалов существенно зависит от режимов обработки методами ИПД. В частности важную роль играет температура ИПД, поскольку она может существенно влиять на измельчение зеренной структуры, процессы рекристаллизации и фазовые превращения. Вследствие этого для выбора оптимальных температур ИПД предварительно были проведены исследования зависимости структурно-чувствительных параметров медного сплава (микротвердость, электропроводность) от температуры ИПДК (рисунок 1).

Применение ИПДК при комнатной температуре привело к заметному росту микротвердости до 1740 МПа по сравнению с микротвердостью 1570 МПа в крупнозернистом (КЗ) образце, подвергнутом стандартной обработке (нагреву при 1050°C , 1 час, с последующей закалкой в воду и старением при 500°C , 30 мин). После ИПДК при температуре 250°C обнаружено повышение значения микротвердости до 2000 МПа. Вместе с тем, при дальнейшем увеличении температуры ИПДК выше 300°C наблюдалось постепенное снижение микротвердости (рисунок 1).

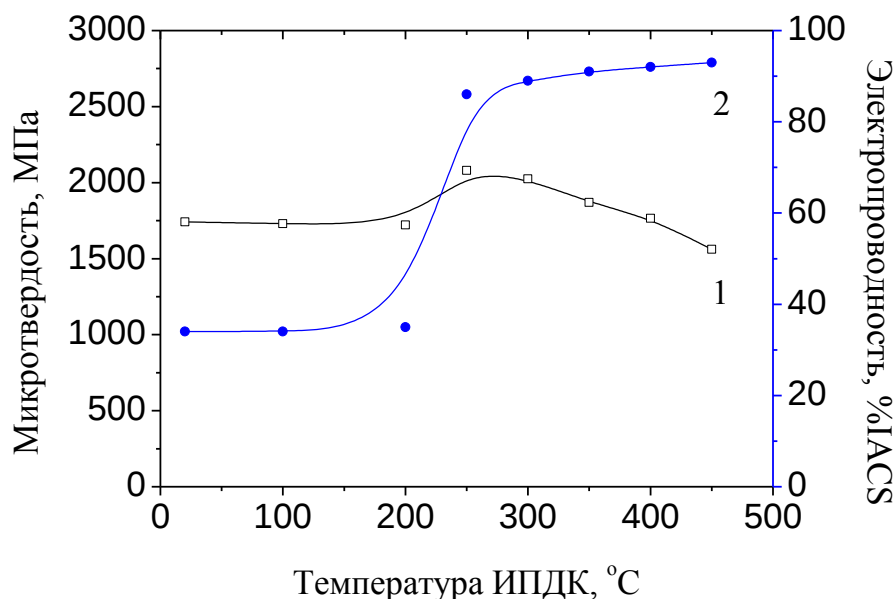


Рисунок 1— Зависимость микротвердости (1) и электропроводности (2) УМЗ образцов медного сплава от температуры ИПДК

Изучение электропроводности показало, что в КЗ образце после обработки закалкой электропроводность составила 36% IACS. Старение КЗ образца способствовало выходу легирующих элементов из твёрдого раствора в дисперсные частицы и повышению электропроводности до 68% IACS.

После закалки и ИПДК при 20°C легирующие элементы остались в твёрдом растворе. Внесение дополнительных дефектов в процессе ИПДК привело к дальнейшему снижению электропроводности до 34 % IACS по сравнению с

закалённым состоянием (36% IACS). После ИПДК при 300°C наблюдалось восстановление электропроводности до 88% IACS (рисунок 1) по сравнению с закалённым образцом (36% IACS), что связано с ускорением диффузии в УМЗ состоянии, ведущей к миграции легирующих элементов на границы зёрен. Эти процессы могли способствовать очистке тела зерен от легирующих элементов и, соответственно, улучшению электропроводности.

Таким образом, из рисунка 1 следует, что наибольший интерес для дальнейших исследований представляют УМЗ образцы, полученные обработкой методами ИПДК при температурах 20°C и 300°C. В этом случае можно сравнить особенности структуры УМЗ образцов, подвергнутых ИПДК обработке в условиях до и после динамического старения. Вследствие чего УМЗ образцы, полученные при этих двух температурах, были выбраны в дальнейшем для анализа структуры методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Микроструктура сплава в исходном состоянии характеризовалась размером зерен около 37 мкм и содержала включения мелкодисперсной упрочняющей фазы.

После закалки и ИПДК при температуре 20°C структура медного сплава измельчилась до размера структурных элементов (зерен, субзерен, ячеек) 200 ± 18 нм (рисунок 2 а). Сложный дифракционный контраст на электронно-микроскопических изображениях свидетельствовал о наличии в микроструктуре образцов повышенных внутренних напряжений, возникших вследствие больших деформаций сдвигом в условиях высоких давлений. Анализ светлопольных и темнопольных изображений структуры УМЗ образцов, полученных ИПДК обработкой при температуре 20°C, не выявил в них частиц выделений.

На изображениях структуры образцов, подвергнутых ИПДК при температуре 300°C, наблюдался такой же средний размер зерна 200 ± 16 нм (Рис. 2б), как и в образцах, подвергнутых ИПДК при 20°C. Вместе с тем, на фотографиях структуры после ИПДК при 300°C, дополнительно были видны частицы со средним размером $5,3 \pm 0,2$ нм (рисунок 2 в).

Анализ электронограммы (рисунок 2 г) показал, что расположение точечных рефлексов соответствует межплоскостным расстояниям чистого хрома. Это указывало на развитие в образцах динамического старения, связанного с выделением частиц хрома в условиях деформации сдвигом при более низкой температуре (300°C), чем в крупнозернистых образцах, подвергнутых закалке и старению, где выделение частиц происходит при температуре 500°C, 30 мин.

Исследование структуры в просвечивающем электронном микроскопе с использованием приставки для энергодисперсионного спектрального анализа (EDX) подтвердило однородное распределение частиц хрома в медном сплаве (рисунок 3).

Применение ИПДК при температуре 20°C привело к формированию текстурных компонент A_1^* , A_2^* , A , B и C (рисунок. 4 б), характерных для текстуры простого сдвига (рисунок 5 а).

После ИПДК при температуре 300°C наблюдали наложение кубической текстурной компоненты типа $\{112\}\langle 111 \rangle$ на текстуру простого сдвига (рисунок 4 в, 5 б).

Последнее свидетельствует об активизации возврата и рекристаллизации в процессе больших степеней деформации при повышенной температуре обработки 300°C, то есть существенно выше температуры 175°C, с которой по литературным данным начинается рост зерен в ИПДК образцах чистой меди. Причём, в процессе ИПДК при 300°C, при больших степенях деформации медного сплава, наблюдается размытие текстурных компонент A и B , что возможно связано с началом рекристаллизации. При этом компонента B являлась более устойчивой к рекристаллизации, чем компонента A .

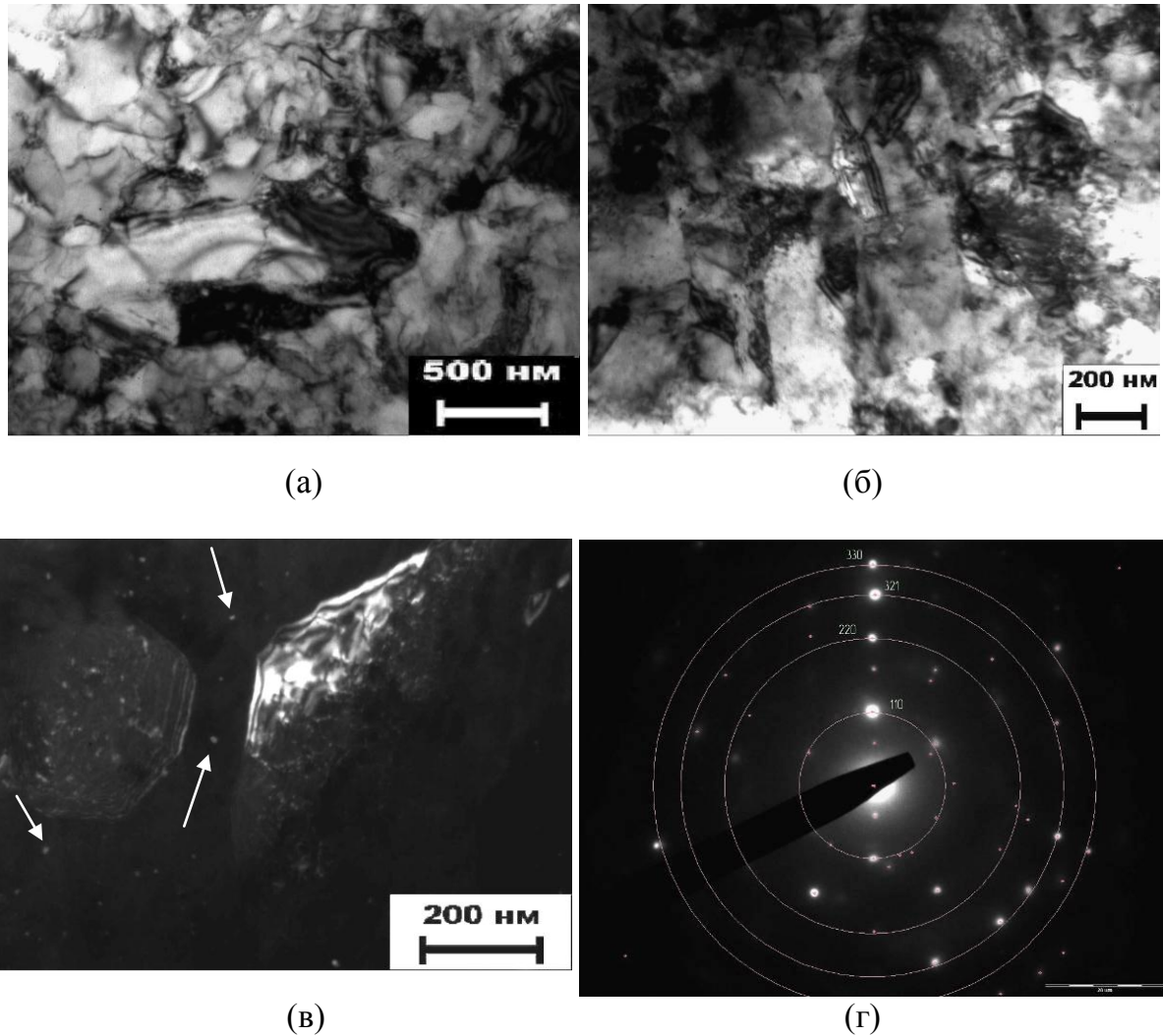


Рисунок 2 – Типичные светлопольные изображения микроструктуры, наблюдаемые в просвечивающем электронном микроскопе, для медного сплава Cu-Cr, подвергнутого различным обработкам: (а) ИПДК при температуре 20°C; (б) ИПДК при температуре 300°C; (в) темнопольное изображение для состояния (б) в рефлексе 110, стрелками обозначены частицы; (г) электронограмма, соответствующая межплоскостным расстояниям частиц хрома, наблюдающимся на рисунке (в)

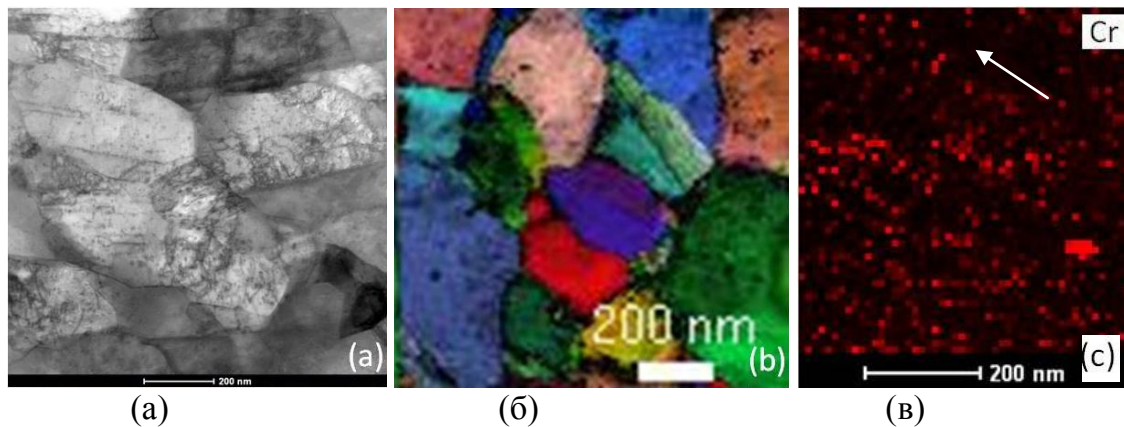


Рисунок 3 – (а) Структура медного сплава Cu-Cr после ИПДК при 300°C; (б) изображение в режиме STEM-EDX, иллюстрирующее наличие большеугловых границ зерен ; (в) изображение частиц хрома

Вид экспериментальной ПФ, соответствующей исходной закаленной заготовке, свидетельствовал о хаотичном расположении текстурных максимумов (рисунок 4 а).

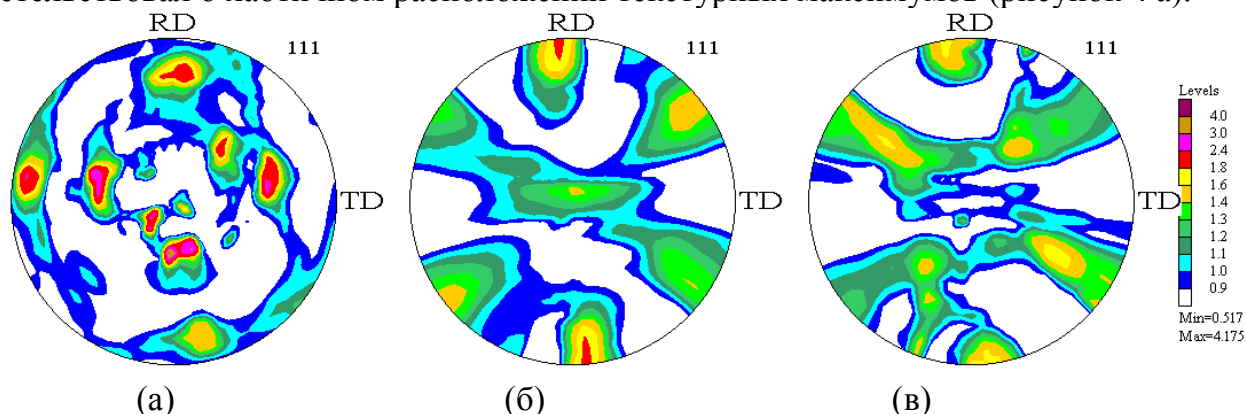


Рисунок 4 – Прямые ПФ (111) медного сплава Cu-Cg в исходном закаленном состоянии (а), подвергнутого ИПДК при 20°C (б), подвергнутого ИПДК при 300°C (в)

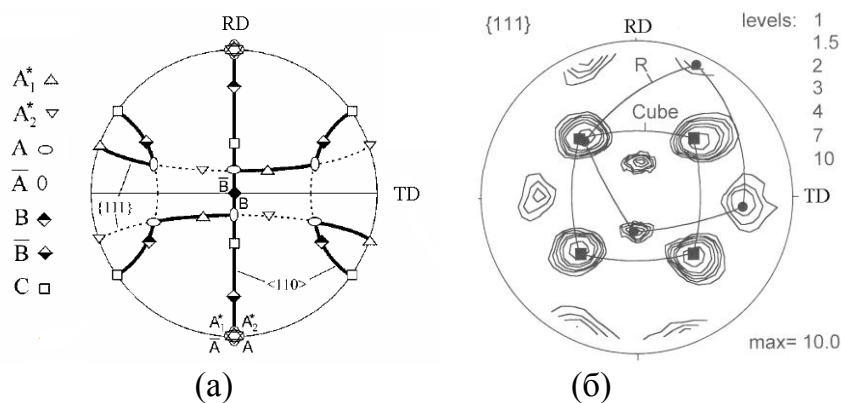


Рисунок 5 – Положения идеальных ориентировок, соответствующих состоянию после простого сдвига (а) и рекристаллизованному состоянию (б) в чистой меди

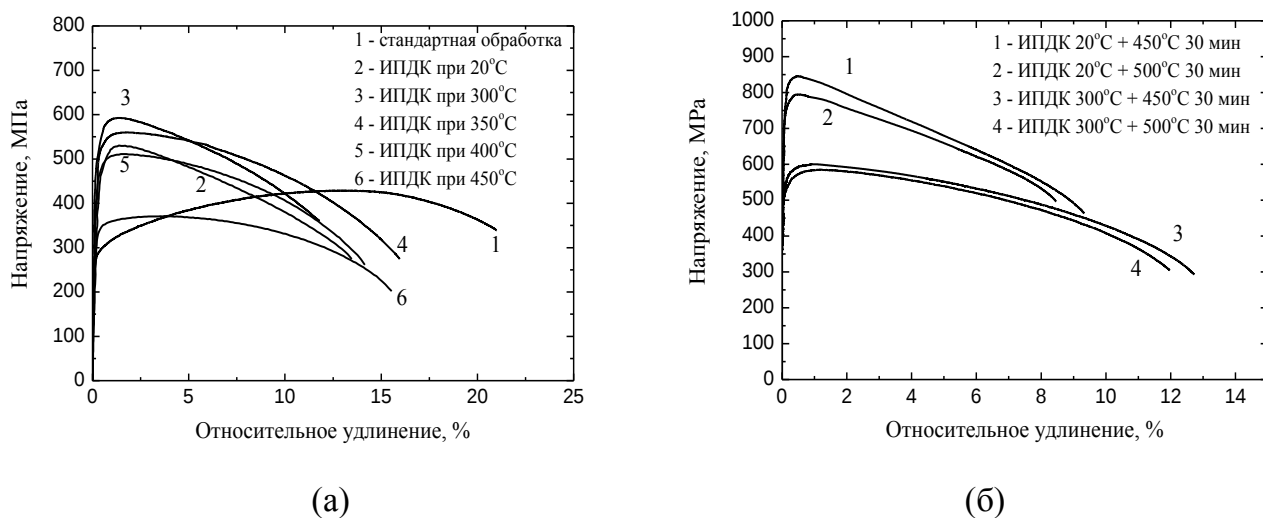


Рисунок 6 – Диаграммы растяжения при комнатной температуре УМЗ образцов, полученных методом ИПДК: а - при различных температурах; б - при температурах 20 и 300°C с последующим старением

Формирование УМЗ состояния при деформации сдвигом под высоким давлением и выделение дисперсных частиц в результате дополнительной термообработки способствовало достижению уникального сочетания высокой прочности 790-845 МПа (рисунок 6) и повышенной электропроводности 81-85% IACS. Полученные значения существенно превосходят предел прочности (430 МПа) и электропроводность (68% IACS) крупнозернистых образцов этого сплава, подвергнутых стандартной обработке закалкой и старением.

В **четвёртой главе** рассмотрены результаты изучения структуры и свойств РКУП образцов.

Для формирования УМЗ структуры в образцах медного сплава Cu-Cr большего размера использовали метод равноканального углового прессования. С учетом экспериментальных данных о динамическом старении, наблюдавшемся в процессе ИПДК при температуре 300°C (рисунок 2 в), обработка методом РКУП была также проведена при температурах 20°C и 300°C.

Из анализа ПЭМ изображений полученной структуры, следует, что средний размер зерна в этих образцах составил 330 ± 19 нм (рисунок 7 а) и 500 ± 22 нм (рисунок 7 б), соответственно. При этом частицы выделений упрочняющих фаз имели размер $7,3 \pm 0,3$ нм (рисунок 7 в). Следует отметить, что частицы размером 5-10 нм уже наблюдались в КЗ сплавах данной системы в работах других авторов, где эти выделения были идентифицированы по электронограммам как частицы хрома.

После восьми проходов РКУП при $T=20^\circ\text{C}$ на ПФ (111) видны ярко выраженные максимумы, характер расположения которых довольно упорядочен (Рис. 8а). Видно, что ПФ (111) характеризуется набором из 8 максимумов. Шесть максимумов симметрично расположены на периферии ПФ и два около центра ПФ. Эти максимумы как и в случае ИПДК соответствуют компонентам $A \{111\} \langle uvw \rangle$, $B \{hkl\} \langle 110 \rangle$ и $C \{001\} \langle 110 \rangle$ текстуры простого сдвига. Данную кристаллографическую текстуру можно описать с помощью идеальных ориентировок (рисунок 8 в) с учетом поворота идеальных ориентировок простого сдвига на угол 45° против часовой стрелки.

Кристаллографическая текстура медного сплава Cu-Cr, подвергнутого восьми проходам РКУП при $T=300^\circ\text{C}$, идентична и характеризуется доминирующими компонентами текстуры простого сдвига $\{110\} \langle 111 \rangle$ (рисунок 8 б). В то же время при $T=300^\circ\text{C}$, для максимумов A_1^* , A_2^* , A , B и C , расположенных на ПФ, характерно небольшое размытие. Кроме того, наблюдается смещение ориентировки B в фибре ($\langle 110 \rangle$ // направлению сдвига) от идеальной ориентировки A_2^* к идеальной ориентировке C . Размытие текстурных максимумов и смещение ориентировок по литературным данным указывает на активизацию процессов рекристаллизации.

Сравнительный анализ характеристик структуры методом РСА, показал, что в состояниях после РКУП и РКУП + ТО размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и уровень упругих микроискажений кристаллической решетки существенно отличаются (таблица 2). В частности, в результате РКУП наблюдается размер ОКР 39 - 52 нм. При этом величина среднеквадратичных микроискажений в РКУП образцах достигает $7,3 \times 10^{-4}$ м⁻² (таблица 1). Отметим, что высокое значение микроискажений решетки свидетельствует о высокой плотности дефектов кристаллической решетки, в частности, о повышенной плотности дислокаций (таблица 1).

Вместе с тем термическая обработка РКУП образцов приводит к росту размеров ОКР в среднем до 47 - 57 нм, и к снижению величины среднеквадратичных микроискажений (таблица 1).

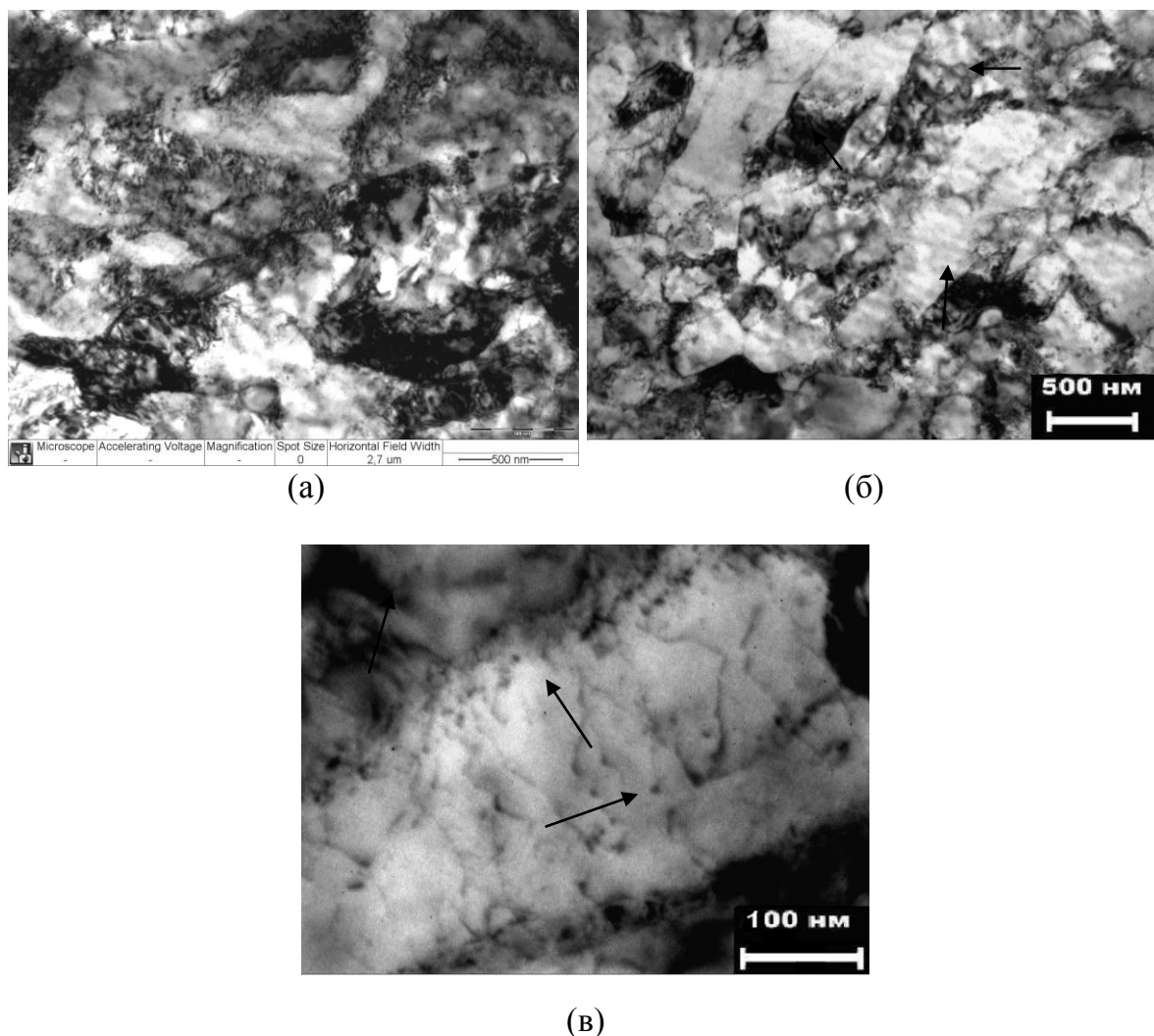


Рисунок 7 – Типичные светлопольные изображения структуры в поперечном сечении РКУП образцов, наблюдаемые в просвечивающем электронном микроскопе, для медного сплава Cu-Cr, подвергнутого различным обработкам: (а) РКУП при температуре 20°C; (б) РКУП при температуре 300°C; (в) увеличенное изображение частиц для состояния (а) (показаны стрелками)

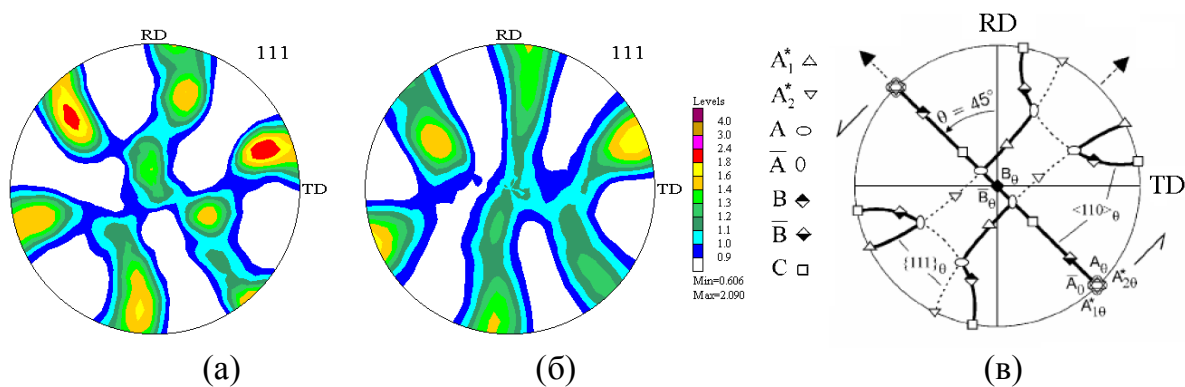


Рисунок 8 – Прямые ПФ (111) медного сплава Cu-Cr в состоянии после восьми проходов РКУП при $T=20^\circ\text{C}$ (а) и при $T=300^\circ\text{C}$ (б). Положения идеальных ориентировок, соответствующих состоянию после простого сдвига с учетом на угол 45° против часовой стрелки (в).

Таблица 2 – Параметры структуры, полученные методом РСА

Состояние	ОКР, нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle, 10^{-4}$	$\rho, 10^{14} \text{ м}^{-2}$
Стандартная обработка	-	$2,1 \pm 0,7$	$0,33 \pm 0,059$
РКУП 300°C	$52 \pm 8,6$	$16,1 \pm 7,2$	$4,19 \pm 0,81$
РКУП 300°C+ТО	$57 \pm 8,1$	$6,8 \pm 2,1$	$1,61 \pm 0,31$
РКУП 20°C	$39 \pm 7,1$	$21,1 \pm 6,3$	$7,32 \pm 0,95$
РКУП 20°C+ТО	$47 \pm 7,6$	$17,4 \pm 7,9$	$5,01 \pm 0,91$

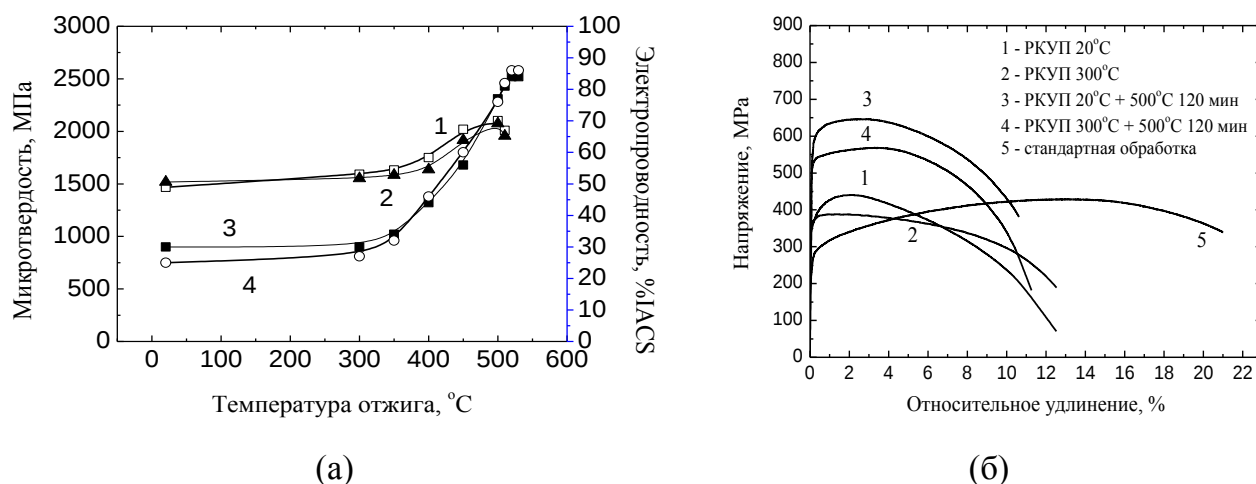


Рисунок 9 – (а) Зависимость микротвердости (1,2) и электропроводности (3,4) УМЗ образцов от температуры дополнительного старения: (1,3) РКУП при 20°C; (2,4) РКУП при 300°C; (б) диаграммы растяжения сплава в УМЗ состоянии, полученном РКУП с последующим старением

В обоих РКУП состояниях старение в диапазоне температур 300-500°C значительно повысило величину микротвердости за счет дополнительного выделения дисперсных частиц (рисунок 9 а). При этом пик твердости для РКУП состояний наблюдался при температуре 500°C.

После РКУП при обеих температурах электропроводность имела невысокие значения, лежащие в пределах 25-30 %IACS. Низкие значения электропроводности сохранились до температуры старения 300°C, тогда как при более высоких температурах наблюдалось заметное увеличение электропроводности, которое достигло максимума при температуре 500°C (рисунок 9 а).

В образцах, подвергнутых РКУП, предел прочности сплава существенно не изменился по сравнению с пределом прочности материала после стандартной обработки (рисунок 9 б). Тогда как дополнительное старение РКУП образцов при температуре 500°C привело к существенному увеличению предела прочности. Максимальное увеличение прочности до 660 МПа было достигнуто после отжига в течение 120 минут (рисунок 9 б), но при этом наблюдалось незначительное снижение относительного удлинения до 11%.

На рисунке 10 приведена диаграмма усталости для медного сплава системы Cu-Cr в УМЗ состоянии. Для сравнения представлены также данные для крупнозернистых образцов после стандартной обработки.

Установлено, что на базе 3×10^6 циклов предел выносливости УМЗ образцов сплава системы Cu-Cr составил 140 МПа. Для сравнения в крупнозернистом состоянии наблюдался предел выносливости равный 115 МПа. То есть формирование УМЗ состояния позволило повысить предел выносливости в исследуемом материале более чем на 20%.

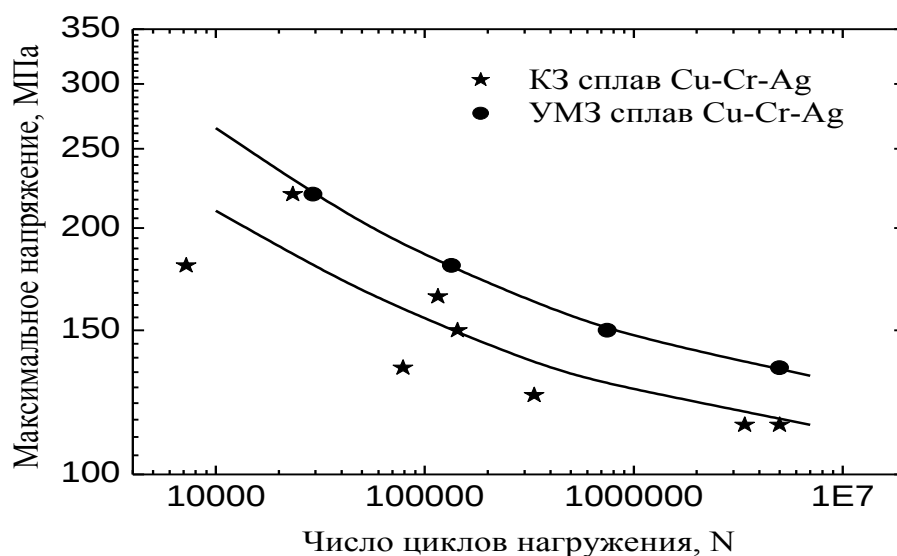
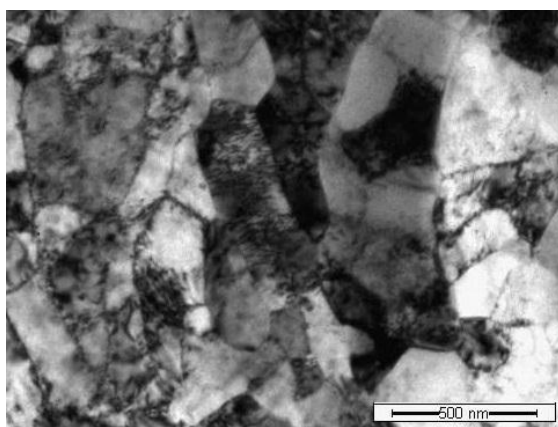
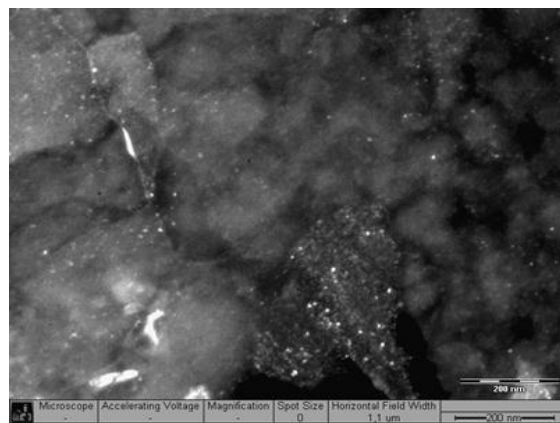


Рисунок 10 – Зависимость максимального напряжения от числа циклов нагружения в процессе усталостных испытаний медного сплава системы Cu-Cr



(а)



(б)

Рисунок 11 – Структура медного сплава в поперечном сечении РКУП-К образцов: (а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение, средний размер частиц $5 \pm 0,3$ нм

В **пятой главе** представлены результаты исследования структуры и свойств медного сплава, подвергнутого РКУП-Конформ.

Образцы, подвергнутые РКУП-К при температуре 300°C , характеризовались сильным измельчением зеренной структуры до среднего размера 400 ± 15 нм (рисунок 11). При этом в них также наблюдали дисперсные частицы выделений хрома со средним размером $5 \pm 0,3$ нм.

После РКУП-Конформ при 300°C + волочение (с квадрата 15×15 мм до диаметра 6 мм) и дополнительного отжига при 500°C средний размер зёрна составил 300 ± 18 нм (рисунок 12).

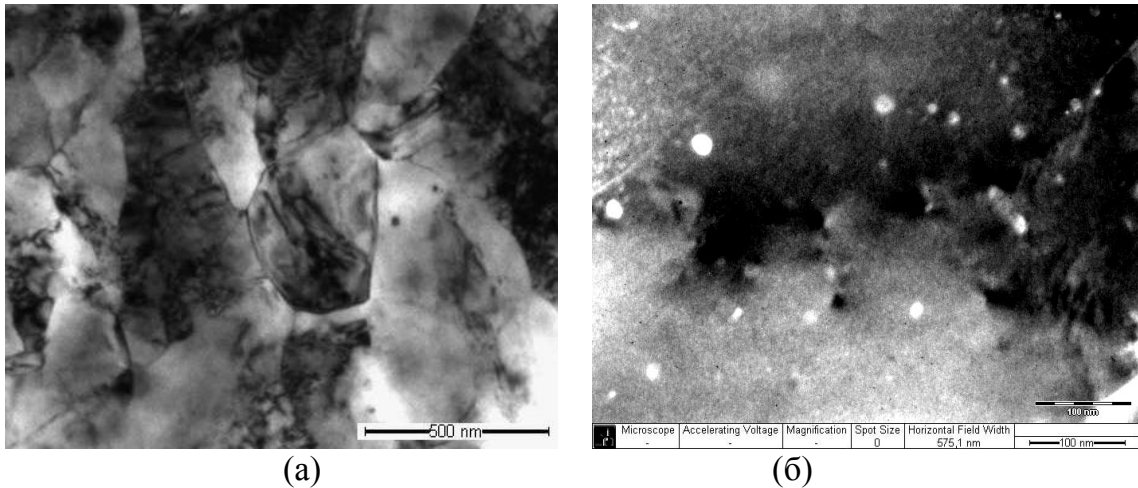


Рисунок 12 – Структура сплава Cu-Cr после РКУП-Конформ при 300°C + волочение и дополнительного отжига при 500°C, в поперечном сечении: (а) светлопольное изображение, средний размер зёрен 300 ± 18 нм; (б) темнопольное изображение в рефлексе частиц второй фазы, средний размер частиц $13,3 \pm 0,5$ нм

Экспериментальная ПФ (111) после восьми проходов РКУП-К при $T=300^\circ\text{C}$ характеризовалась двумя главными максимумами, расположенными на периферии ПФ под углами, примерно равными 60° , по отношению к оси RD (рисунок 13 а). Расположение текстурных максимумов подобно тому, что наблюдается при обычном РКУП ($T=20^\circ\text{C}$) с углами пересечения каналов 120° . При этом такую текстуру можно охарактеризовать с помощью идеальных ориентировок $A \{111\} \langle uvw \rangle$, $B \{hkl\} \langle 110 \rangle$ и $C \{001\} \langle 110 \rangle$, соответствующих текстуре простого сдвига (рисунок 13 б). Максимумы свидетельствуют об активности дислокационного скольжения по плоскостям $\{111\}$ и $\{001\}$ скольжения. Вместе с тем наблюдаются смещения ориентировок A и $\bar{A}$ к ориентировкам B и $\bar{B}$ с усилением последних, что свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации.

Микротвердость медного сплава, подвергнутого РКУП-К, составила 144 ± 22 НВ, после дополнительного отжига при температуре 500°C значительно повысилась до значения 199 ± 28 НВ (рисунок 14) вследствие дополнительного выделения упрочняющих частиц (рисунок 11, 12).

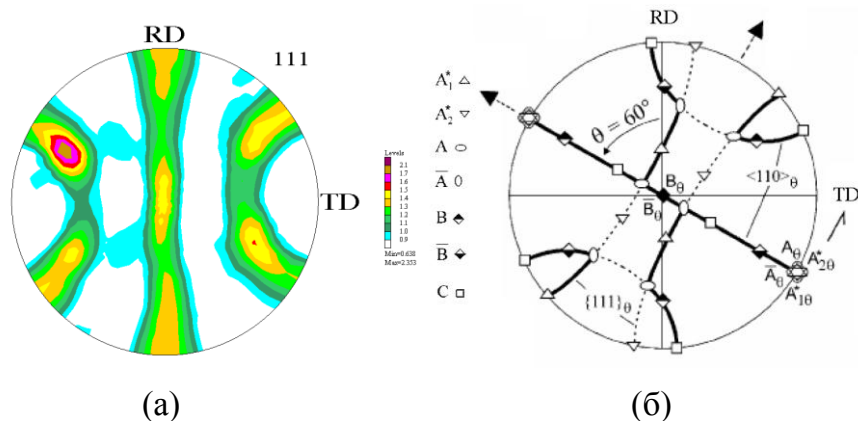


Рисунок 13 – Прямые ПФ (111) медного сплава Cu-Cr в состоянии после восьми проходов РКУП-К при $T=300^\circ\text{C}$ (а). Положения идеальных ориентировок, соответствующих состоянию после простого сдвига с учетом поворота на угол 60° против часовой стрелки (б)

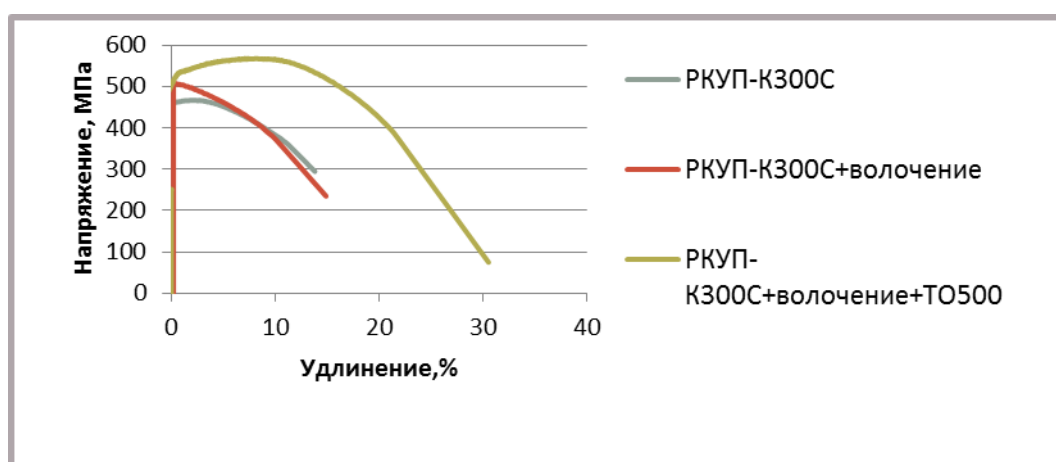
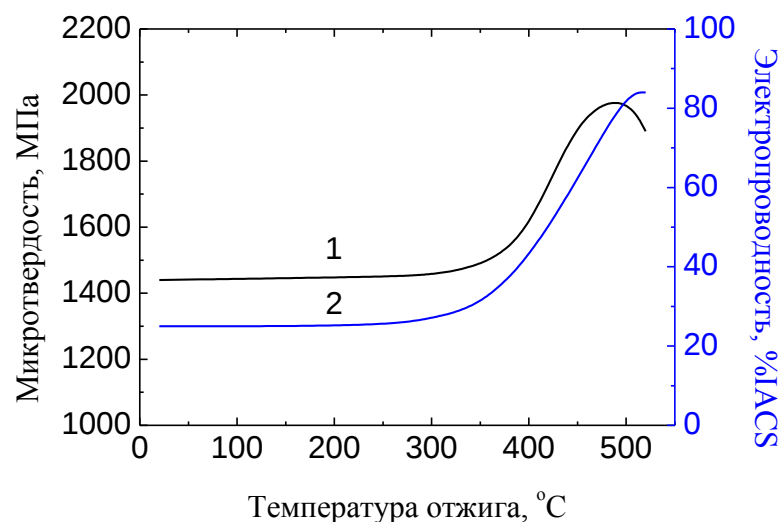


Рисунок 14 – Прочность и электропроводность медного сплава, подвергнутого РКУП-Конформ

Таблица 3 – Механические свойства и электропроводность медного сплава подвергнутого РКУП-Конформ и дополнительному отжигу при температуре 500°C

Обработка	Прочность, σ_b , МПа	Пластичность, δ , %	Электропроводность, %IACS
РКУП-К 300°C	470±8	14±1	24,7±0,5
РКУП-К 300°C +волочение	510±10	15±2	23,0±0,5
РКУП-К 300°C +волочение+ТО 500°C	570±10	30±2	82,7±1,7
Стандартная обработка	450±8	22±2	65,0±1,2

Электропроводность медного сплава, подвергнутого РКУП-К, составила 24,7%IACS, после дополнительного отжига при температуре 500°C существенно повысилась до значения 82,7%IACS (рисунок 15, таблица 3) вследствие выхода атомов легирующих элементов из твёрдого раствора при дополнительном выделении упрочняющих частиц (рисунок 11, 12).

После РКУП-Конформ при 300°C+волочение и дополнительного отжига при 500°C достигаются наилучшее сочетание предела прочности 570 МПа и электропроводности 82,7 %IACS (таблица 3), что более чем на треть выше значений после стандартной обработки.

Таблица 4 – Расчётные вклады различных факторов упрочнения в предел текучести УМЗ сплава системы Cu-Cr

	σ_0 МПа	$\sigma_{зг}$ МПа	$\sigma_{дисп}$ МПа	$\sigma_{ТВ}$ МПа	$\sigma_{дисл}$ МПа	Сумма вкладов, МПа	Эксперимен тальное $\sigma_{0,2}$, МПа
ИПДК 20°C + ТО 500°C	25	246	308	$0,48 \cdot 10^{-6}$	97	677	770
РКУП 20°C + ТО 500°C	25	156	323	$0,012 \cdot 10^{-6}$	182	686	580
РКУП-К 300°C + волоче- ние + ТО 500°C	25	201	305	$0,31 \cdot 10^{-6}$	94	625	510

σ_0 - напряжение трения, МПа; $\sigma_{зг}$ - зернограницное упрочнение, МПа; $\sigma_{дисп}$ - дисперсионное упрочнение, МПа; $\sigma_{ТВ}$ - твёрдорастворное упрочнение, МПа; $\sigma_{дисл}$ - дислокационное упрочнение, МПа.

Таблица 5 – Расчётные вклады различных дефектов кристаллической решётки в прирост электросопротивления УМЗ сплава системы Cu-Cr

	$\rho_{вак}$ мкОм*с м	$\rho_{зг}$ мкОм*с м	$\rho_{дисп}$ мкОм*см	$\rho_{ТВ}$ мкОм* см	Расчётное удельное электросо противлен ие, мкОм*см	Расчётная электропр оводность, IACS %	Экспер иментал ьная электро провод ность, IACS %
ИПДК 20°C + ТО 500°C	0,0013	0,00306	0,00162	1,117	2,843	60,6	81
РКУП 20°C + ТО 500°C	0,0013	0,00122	0,00571	1,043	2,771	62,2	85
РКУП-К 300°C + волоче- ние + ТО 500°C	0,0013	0,00204	0,00152	0,597	2,322	74,3	82,7

$\rho_{\text{вак}}$ - прирост удельного электросопротивления за счёт вакансий, мкОм*см;
 $\rho_{\text{зг.}}$ - прирост удельного электросопротивления за счёт границ зёрен, мкОм*см;
 $\rho_{\text{дисп}}$ - прирост удельного электросопротивления за счёт дислокаций, мкОм*см;
 $\rho_{\text{ТВ}}$ - прирост удельного электросопротивления за счёт легирующих элементов, мкОм*см;

Из таблицы 4 следует, что основной вклад в упрочнение УМЗ образцов сплава системы Cu-Cr вносит дисперсионное упрочнение. Следующим по важности вкладом является зернограницное упрочнение (ИПДК и РКУП-К) или дислокационное упрочнение (РКУП). Можно отметить, что расчётные значения предела текучести для рассмотренных УМЗ образцов лежат в диапазоне 625-686 МПа тогда, как экспериментальные значения предела текучести составили 510 - 710 МПа.

Во всех УМЗ образцах сплава системы Cu-Cr экспериментальные значения электропроводности 81-85 IACS% значительно превышают расчётные значения (таблица 5), что может быть связано с повышенной зернограницной диффузией в УМЗ состоянии вследствие большого количества границ зёрен. В процессе старения атомы легирующих элементов мигрируют на границы зёрен, в результате чего происходит совершенствование кристаллической решётки матрицы, ведущее к улучшению электропроводности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

По результатам проведённых исследований сделаны следующие выводы:

1. Применение интенсивной пластической деформации кручением к медному сплаву системы Cu-Cr, при комнатной температуре приводит к формированию УМЗ структуры со средним размером структурных элементов 200 нм. Повышение температуры ИПДК до 300°C способствует дополнительному выделению частиц хрома размером около 5 нм, вследствие динамического старения.
2. Эффект динамического старения, обнаруженный в сплаве Cu-Cr, связан со снижением температуры начала выделения упрочняющих частиц в условиях деформации сдвигом под высоким давлением до 300°C, что значительно ниже температуры старения 400°C в крупнозернистых образцах сплава.
3. Формирование УМЗ состояния в сплаве Cu-Cr, при деформации сдвигом под высоким давлением и выделение дисперсных частиц в результате дополнительной термообработки способствует достижению уникального сочетания высокой прочности 790-845 МПа и повышенной электропроводности 81-85% IACS. Полученные значения значительно превосходят предел прочности 430 МПа и электропроводность 68% IACS в крупнозернистых образцах этого сплава, подвергнутых стандартной обработке закалкой и старением.
4. После равноканального углового прессования и дополнительной термообработки при температуре 500°C в сплаве Cu-Cr, наблюдается больший размер зерна (500 нм) по сравнению с ИПДК образцами (200 нм), что приводит к менее выраженному эффекту повышения предела прочности (650 МПа) при тех же значениях электропроводности (85% IACS).
5. Процессы текстурообразования в сплаве Cu-Cr, при ИПДК, РКУП и РКУП-К имеют как общие черты, так и особенности. Общие черты заключаются в том, что в УМЗ образцах, полученных этими методами, формируются текстурные компоненты, обусловленные реализацией сдвиговой деформации. Особенности текстурообразования связаны с различной температурой деформационной обработки, влияющей на развитие рекристаллизационных процессов.
6. Основной вклад в упрочнение УМЗ образцов сплава системы Cu-Cr вносит дисперсионное упрочнение. Следующим по важности вкладом является зернограницное упрочнение (в ИПДК и РКУП-Конформ образцах) или

дислокационное упрочнение (в РКУП образцах). Можно отметить, что расчётные значения предела текучести для рассмотренных УМЗ образцов лежат в диапазоне 625-686 МПа тогда, как его экспериментальные значения составили 510 - 710 МПа. Различия между расчётными и экспериментальными значениями могут быть связаны с образованием сегрегаций мигрирующих элементов на границах зёрен в результате ускоренной диффузии в УМЗ состоянии.

7. В УМЗ образцах сплава Cu-0.5Cr экспериментальные значения электропроводности 81-85 IACS% значительно превышают расчётные значения. Это может быть связано с повышенной зернограницной диффузией в УМЗ образцах, которая способствует миграции атомов легирующих элементов на границы зёрен, в результате чего происходит очищение кристаллической решётки матрицы от примесей, ведущее к улучшению электропроводности.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах.

1. Исламгалиев, Р.К. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu-Cr подвергнутого интенсивной пластической деформации. / Р.К. Исламгалиев, К.М. Нестеров, Р.З. Валиев. // ФММ. – 2015. – Т. 116. – № 2 – С. 219–229.
2. Islamgaliev, R.K. Nanostructured Cu-Cr alloy with high strength and electrical conductivity. / R.K. Islamgaliev, K.M. Nesterov, J. Bourgon, Y. Champion, R.Z. Valiev. // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 115. – № 194301.
3. Islamgaliev, R.K. Enhanced strength and electrical conductivity in ultrafine-grained Cu-Cr alloy processed by severe plastic deformation. / R.K. Islamgaliev, K.M. Nesterov, Y. Champion, R.Z. Valiev. // JOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2014. – V. 63 – № 012118.
4. Islamgaliev, R.K. Structure and crystallographic texture in the Cu-Cr-Ag alloy subjected to severe plastic deformation. / R.K. Islamgaliev, V.D. Sitdikov, K.M. Nesterov, D.L. Ponkratov. // Reviews on Advanced Materials Science. – 2014. – V. 39 – P. 14–34.
5. Нестеров, К.М. Прочность и электропроводность ультрамелкозернистого медного сплава системы Cu-Cr. / К.М. Нестеров, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев. // Вестник УГАТУ. – 2012. – Т. 16. – № 8 – С. 110–117.

Патенты:

6. Исламгалиев, Р.К. Ультрамелкозернистый медный сплав системы Cu-Cr и способ его получения. / Р.К. Исламгалиев, К.М. Нестеров, Г.И. Рааб, Р.З. Валиев. // Патент РФ 2484175. Дата приоритета 24.10.2011. Опубликовано 10.06.2013.

Публикации в трудах всероссийских конференций:

7. Исламгалиев, Р.К. Структура и свойства медного сплава системы Cu-Cr подвергнутого РКУП. / Р.К. Исламгалиев, В.Д. Ситдилов, К.М. Нестеров, А.В. Ганеев. // Сборник трудов II Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные проблемы металловедения». 10-13 сентября 2013 г. Пицунда. – С. 197–208.
8. Идрисова, А.И. Усталостные свойства УМЗ сплава системы Cu-Cr. / А.И. Идрисова, К.М. Нестеров, Р.К. Исламгалиев. // Сборник трудов VIII Всероссийской зимней школы-семинара аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники», г. Уфа. – 19-20 февраля 2013. – С. 126–129.

Диссертант

К.М. Нестеров

НЕСТЕРОВ Константин Михайлович

**ПРОЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО МЕДНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Cu-Cr**

**Специальность:
05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(металлургия и материаловедение)**

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