

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.296:539.89

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ТЕРМОУПРОЧНЯЕМОМ Cu–Cr–Zr СПЛАВЕ

© 2021 г. А. И. Морозова<sup>a, b, \*</sup>, А. Н. Беляков<sup>a</sup>, Р. О. Кайбышев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГАОУ ВО НИУ “БелГУ”, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

<sup>b</sup>НИТУ “МИСЦ”, Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: morozova\_ai@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 04.09.2020 г.

Изучено влияние температуры пластической деформации методом равноканального углового пресования на микроструктуру и физико-механические свойства термоупрочняемого сплава Cu–0.3% Cr–0.5% Zr. Пластическая деформация приводит к формированию областей ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен менее 1 мкм, распаду пересыщенного твердого раствора и выделению дисперсных частиц. Показано, что с ростом температуры деформации доля распада пересыщенного твердого раствора увеличивается. С повышением объемной доли дисперсных частиц растет плотность полос микросдвига, увеличивается плотность дислокаций, доля большеугловых границ и ультрамелкозернистой структуры.

*Ключевые слова:* Cu–Cr–Zr сплав, РКУП, микроструктура, физико-механические свойства, дисперсные частицы

**DOI:** 10.31857/S0015323021010083

#### ВВЕДЕНИЕ

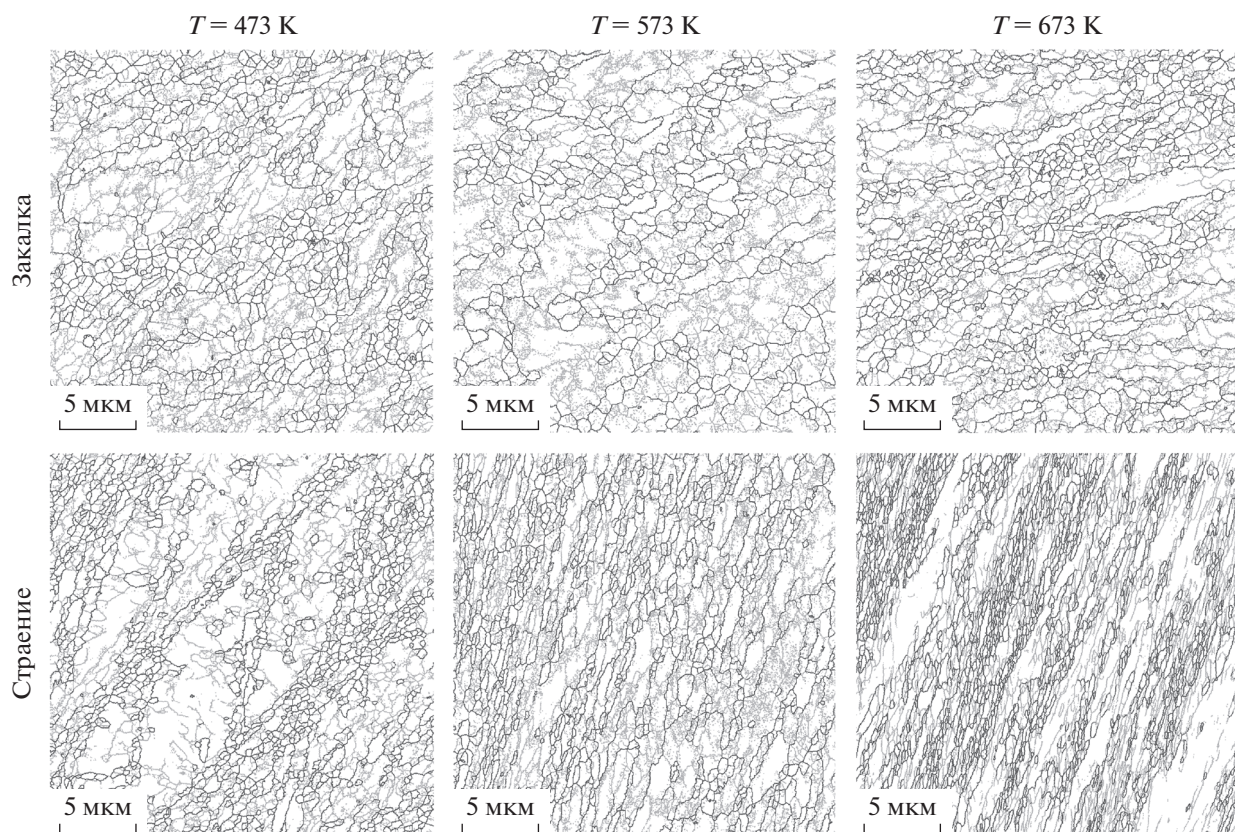
Перспективными материалами для электро-технической промышленности являются термоупрочняемые Cu–Cr–Zr сплавы, в которых может быть достигнута высокая электрическая проводимость и прочность за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, стабилизированной дисперсными частицами [1–3]. Такая микроструктура может быть сформирована в результате воздействия больших пластических деформаций в сочетании с термической обработкой (ТО) [4]. Роль одного из основных упрочняющих компонентов в Cu–Cr–Zr сплавах выполняют дисперсные частицы. В литературе упоминают зоны Гинье-Престона, частицы ГЦК и ОЦК Cr, Cu<sub>5</sub>Zr, Cu<sub>4</sub>Zr, Cu<sub>2</sub>CrZr, выделяющиеся в Cu–Cr–Zr-сплавах [5–7]. Из-за малой объемной доли (менее 1%) и размера частиц вторых фаз (2–4 нм) точное определение их химического состава затруднено. Установлено, что дисперсные частицы, выделяющиеся в Cu–Cr–Zr-сплавах, комплексно повышают эксплуатационные характеристики [8]. С одной стороны, дисперсные частицы обеспечивают существенное дисперсионное упрочнение (100–150 МПа) [9], с другой стороны, обеднение пересыщенного твердого раствора (ПТР) медной матрицы легирующими элементами способствует значительному улучшению проводя-

щих свойств [10]. Известно, что дисперсные частицы существенно влияют на эволюцию микроструктуры и физико-механических свойств сплавов в процессе деформации [11]. Однако большинство работ, посвященных воздействию больших пластических деформаций, были проведены в Cu–Cr–Zr-сплавах после обработки на получение пересыщенного твердого раствора, причем деформация осуществлялась при комнатной температуре [1, 3, 4, 8]. Поэтому влияние дисперсных частиц, формирующихся в ходе предварительной ТО и в процессе деформации, на микроструктуру и свойства сплавов не было исследовано.

Цель настоящей работы – изучить влияние дисперсных частиц и температуры деформации на формирование ультрамелкозернистой структуры Cu–Cr–Zr-сплава, установить влияние микроструктурных изменений на физико-механические характеристики сплава.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

В качестве материала исследования был выбран сплав Cu–0.3% Cr–0.5% Zr (мас. %). Сплав был подвергнут обработке на получение пересыщенного твердого раствора при температуре 920°C в течение 0.5 ч с охлаждением в воде (закалка). После закалки в структуре наблюдали крупные частицы Cr и частицы обогащенные цирконием,



**Рис. 1.** Распределение границ кристаллитов в Cu–Cr–Zr сплаве после закалки и старения с последующим РКУП при температуре 473 К, 573 К, 673 К. Серыми линиями обозначены малоугловые границы ( $<15^\circ$ ), черными – большеугловые границы ( $>15^\circ$ ).

которые не растворились при  $920^\circ\text{C}$ . Размер зерен составлял 120 мкм. Часть образцов была дополнительно подвергнута старению при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с охлаждением в воде. После старения в структуре наблюдали дисперсные частицы Cr размером 2–4 нм. Более подробно с исходной микроструктурой можно ознакомиться в работе [12]. Образцы размером  $14 \times 14 \times 900$  мм после закалки или закалки с последующим старением (старение) деформировали методом равноканального углового прессования (РКУП) в оснастке с углом пересечения каналов матрицы  $90^\circ$  при температурах 473, 573, 673 К. Осуществляли 4 прохода РКУП по маршруту  $B_c$  (после каждого прохода образец поворачивали на  $90^\circ$  относительно оси прессования).

Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью деформирования 2 мм/мин на испытательной машине Instron 5882. Плоские образцы (длина рабочей части – 6 мм, поперечное сечение  $1.5 \times 3$  мм) для механических испытаний были вырезаны вдоль направления исследования. Твердость оценивали методом Виккерса на микротвердомере WOLPERT 420 MVD при нагрузке 100 г и времени выдержки 15 с, количество измерений составляло не менее 10, погрешность

измерения находилась в интервале 3–7%. В отличие от предыдущих работ, электрическая проводимость была измерена вихретоковым методом с помощью прибора Константа К–6, который обеспечивал относительную погрешность 1–3%, количество измерений составляло не менее 10.

Исследования микроструктуры проводили в сечении образцов параллельном направлению прессования с помощью растрового электронного микроскопа Nova NanoSem 450 FEI с детектором дифракции обратно-рассеянных электронов и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol Jem 2100. Образцы готовили с использованием электролита 25%  $\text{HNO}_3$  и 75%  $\text{CH}_3\text{OH}$  методом электролитической полировки с помощью установки TenuPol-5 при температуре  $-20^\circ\text{C}$  и напряжении 10 В. Средний размер зерен  $D$  определяли по картинам дифракции обратно-рассеянных электронов методом эквивалентных диаметров, долю большеугловых границ (БУГ)  $F_{\text{БУГ}}$ , величину микронапряжений  $\theta_{\text{КАМ}}$  (Kernel Average Misorientation) и долю УМЗ-структуры (доля зерен, средний размер которых составляет менее 2 мкм)  $F_{\text{УМЗ}}$  оценивали с использованием программного обеспечения OIM Analysis (шаг сканирования 50 нм), размер субзерен  $d$  оценивали по данным ПЭМ

методом случайных секущих, плотность дислокаций  $\rho$  определяли по числу выходов линий дислокаций на поверхность фольги, объемную долю частиц  $f_{\text{част}}$  оценивали по картинам ПЭМ, используя следующее соотношение [13]:

$$f_{\text{част}} = \frac{2N_s}{3\pi r^2}, \quad (1)$$

где  $N_s$  – число частиц на единицу площади, а  $r$  – средний радиус частиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Микроструктура Cu–Cr–Zr-сплава после РКУП при повышенной температуре

Микроструктура Cu–Cr–Zr-сплава после РКУП при исследованных температурах представлена на рис. 1. Пластическая деформация приводит к формированию плотной сетки малоугловых границ (МУГ) деформационного происхождения. Образуются кристаллиты размером 0.3–0.5 мкм, которые окружены только БУГ, т.е. формируются новые ультрамелкие зерна. Формирование УМЗ структуры происходит в основном внутри деформационных полос – областей, образованных длинными параллельными БУГ. В предварительно закаленных образцах данный процесс менее выражен. С ростом температуры деформации в Cu–Cr–Zr-сплаве после старения толщина деформационных полос увеличивается. Средний размер зерен составляет около 1 мкм (рис. 2). В образцах после старения средний размер структурных элементов ниже, чем после закалки. Доля БУГ и УМЗ-структуры составляет примерно 0.4 и 0.3, соответственно, причем предварительное старение обеспечивает увеличение этих параметров на  $\approx 0.1$  вне зависимости от температуры деформации.

После РКУП в образцах наблюдали высокую плотность дислокаций (рис. 3). В закаленном сплаве с повышением температуры деформации с 473 до 673 К плотность дислокаций увеличивается с  $2 \times 10^{14}$  до  $9 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , в то же время в состаренном сплаве плотность дислокаций незначительно снижается с ростом температуры деформации с  $1 \times 10^{15}$  до  $7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . С ростом температуры деформации происходит небольшой рост внутренних микронапряжений вне зависимости от исходного состояния в пределах  $0.70^\circ$ – $0.85^\circ$ . Деформация при повышенных температурах приводит к распаду ПТР и (до)выделению дисперсных частиц в сплаве вне зависимости от предварительной ТО. Объемная доля частиц в сплаве после старения в 1.5–3 раза выше, чем в сплаве после закалки. С увеличением температуры деформации это различие уменьшается.

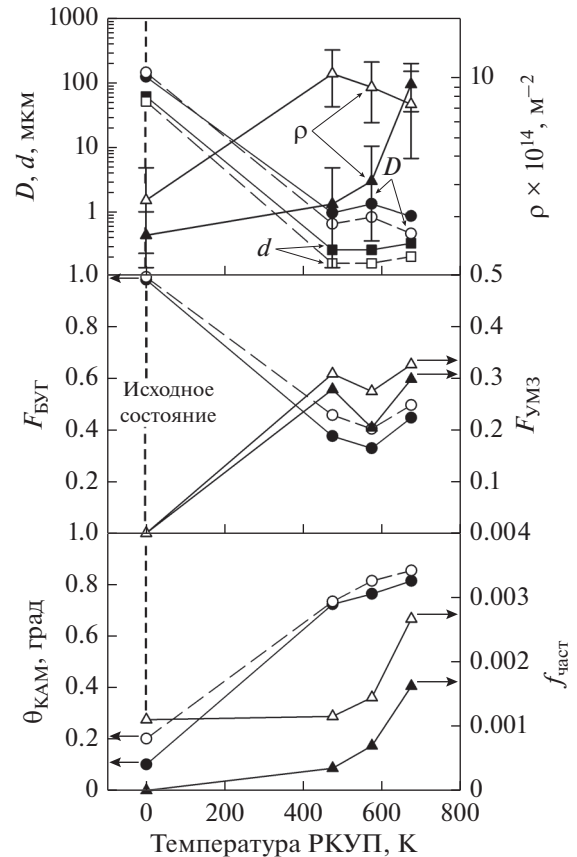


Рис. 2. Влияние температуры РКУП на средний размер зерен ( $D$ ), субзерен ( $d$ ), плотность дислокаций ( $\rho$ ), долю большеугловых границ ( $F_{\text{БУГ}}$ ) и ультрамелкозернистой структуры ( $F_{\text{УМЗ}}$ ), внутренние микронапряжения ( $\theta_{\text{КАМ}}$ ) и объемную долю дисперсных частиц  $f_{\text{част}}$  в Cu–Cr–Zr сплаве. Заполненные значки – закалка, прозрачные – старение.

### 2. Физико-механические свойства Cu–Cr–Zr-сплава

После закалки сплав характеризуется относительно низким пределом текучести и высоким удлинением. Старение увеличивает предел текучести на 100 МПа и уменьшает относительное удлинение на 25% (рис. 4). Деформация при повышенной температуре приводит к росту предела текучести, предела прочности и снижению относительного удлинения. В сплавах после предварительной закалки предел текучести и предел прочности увеличиваются с ростом температуры деформации и составляют 465–490 и 475–530 МПа соответственно. Предел текучести в Cu–Cr–Zr-сплаве после старения не изменяется с ростом температуры деформации. Предел прочности после деформации при температуре 473–573 К составляет 550 МПа. Наибольший предел прочности наблюдается после деформации при температуре 673 К и составляет 570 МПа. Относительное удлинение после деформации при температурах 473–573 К составляет 7–9% вне зависимости от пред-



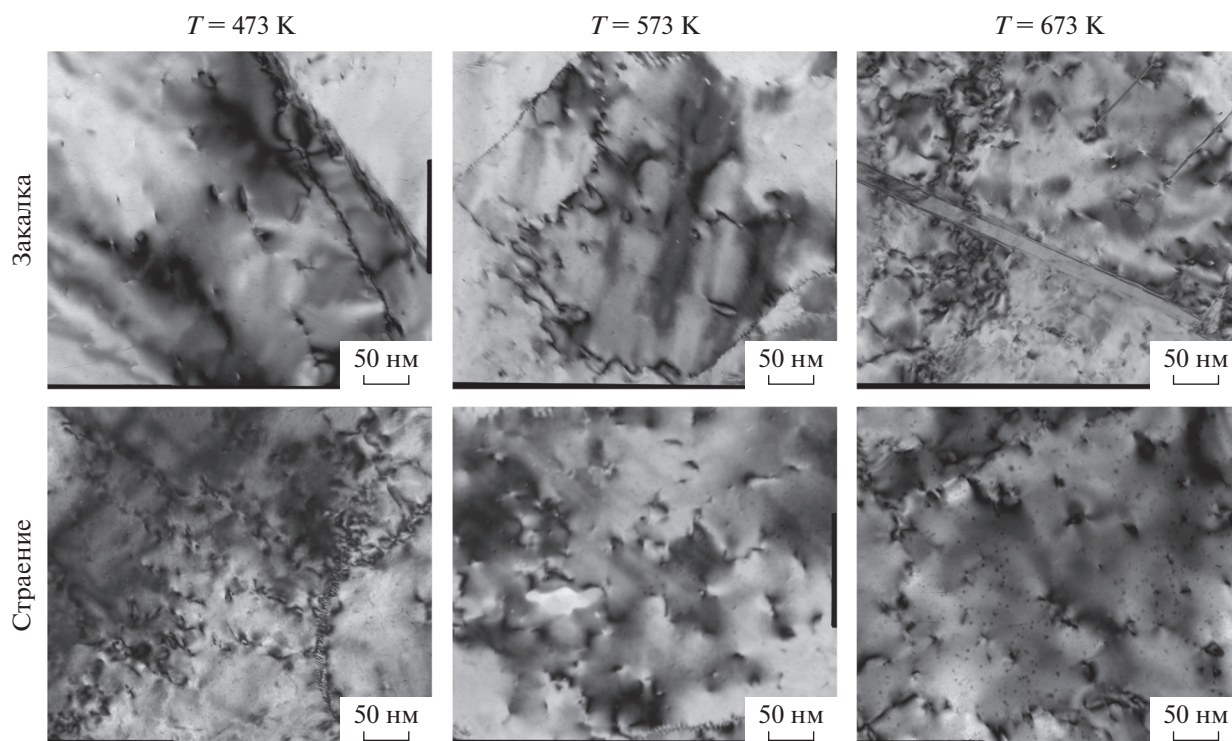


Рис. 3. Микроструктура Cu–Cr–Zr сплава после закалки и старения с последующим РКУП при температуре 473, 573, 673 К.

варительной ТО. Увеличение температуры деформации до 673 К приводит к росту пластичности до 20 и 22% для закаленных и состаренных образцов, соответственно.

Твердость незначительно увеличивается с увеличением температуры деформации с 161 до 169 *HV* в предварительно закаленном сплаве и с 189 до 195 *HV* в состаренном сплаве. Отметим, что изменение данных значений находится в пределах погрешности измерений твердости. Электрическая проводимость в исходном состоянии сплава после закалки составляет 35% IACS (процент от электрической проводимости чистой отожженной меди), а после старения – 47% IACS. РКУП при повышенной температуре приводит к росту проводящих характеристик в Cu–Cr–Zr-сплаве вне зависимости от предварительной ТО, причем с ростом температуры деформации наблюдается рост проводящих характеристик. Максимальная проводимость Cu–Cr–Zr-сплава после закалки и деформации составляет 51% IACS, после старения и деформации – 65% IACS.

### 3. Влияние деформационного старения на структуру и свойства Cu–Cr–Zr сплава

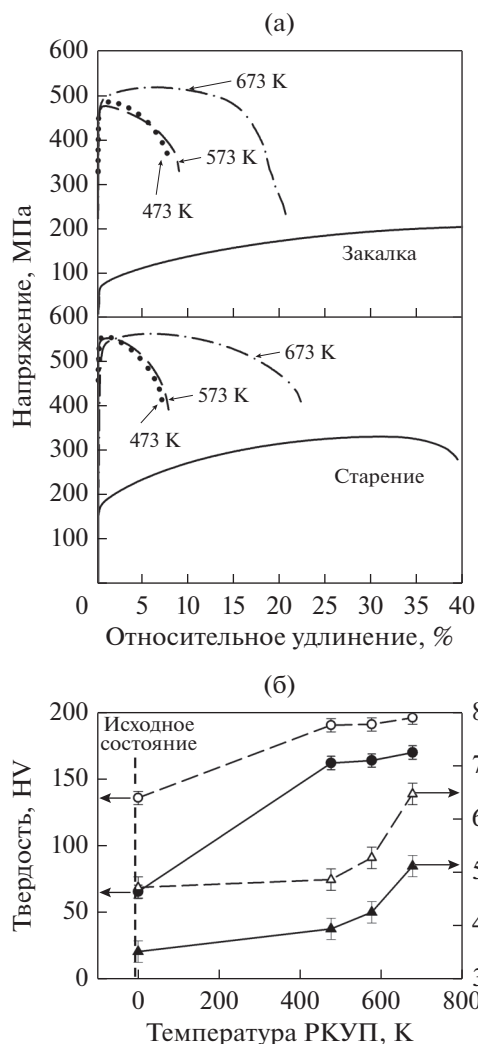
Повышение электрической проводимости Cu–Cr–Zr-сплава свидетельствует о распаде ПТР в процессе деформации и выделении дисперсных частиц, т.е. деформационном старении, что под-

тверждается данными ПЭМ. Доля распада пересыщенного твердого раствора  $f_{\text{расп}}$  может быть выражена с использованием текущих значений удельного электрического сопротивления  $\Omega$  (величина, обратная удельной электрической проводимости) следующим образом [14]:

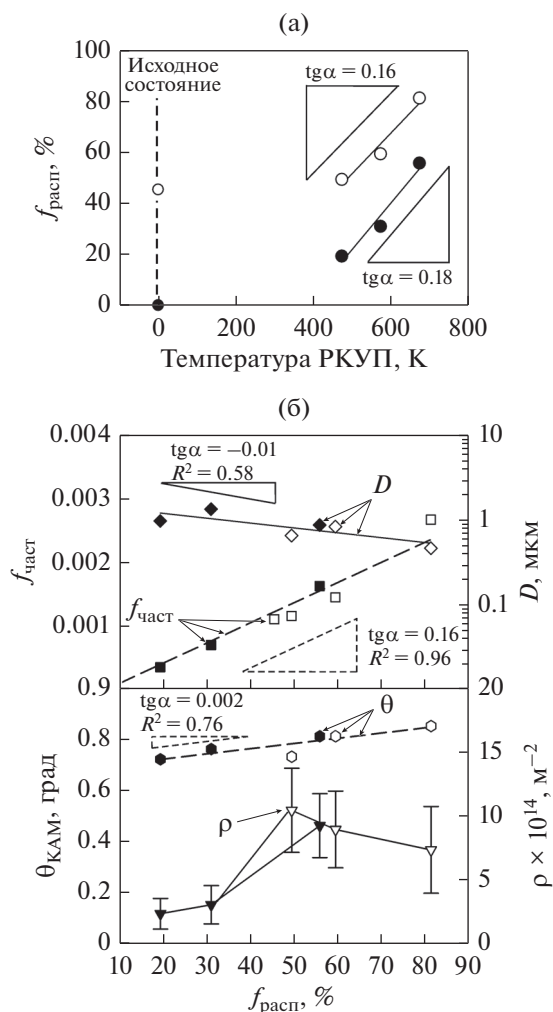
$$f_{\text{расп}} = \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_{\text{max}} - \Omega_0}, \quad (2)$$

где  $\Omega_{\text{max}}$  и  $\Omega_0$  – электрическое сопротивление до и после протекания фазового превращения, соответственно. Максимальное удельное электрическое сопротивление  $\Omega_{\text{max}}$  наблюдается после закалки и составляет  $4.92 \times 10^{-8}$  Ом  $\times$  м. Значение электрического сопротивления  $\Omega_0$  было измерено на образцах после отжига при температуре 550°C в течение 24 ч и составило  $2.15 \times 10^{-8}$  Ом  $\times$  м. На рис. 5 представлен график изменения доли распада ПТР в зависимости от температуры деформации. Скорость распада ПТР в предварительно закаленном сплаве выше, чем в состаренном. Изменение скорости распада ПТР в зависимости от предварительной ТО может быть следствием уменьшения движущей силы фазового превращения  $\Delta g$  из-за уменьшения концентрации легирующих элементов в твердом растворе в соответствии с подходом Рассела [15]:

$$\Delta g = -\frac{kT}{v_{\text{ат}}} \ln \left( \frac{C}{C_{\text{eq}}} \right), \quad (3)$$



**Рис. 4.** а – Кривые “Напряжение – деформация” Cu–Cr–Zr сплава после закалки и старения с последующим РКУП при температуре 473, 573, 673 К. б – Влияние температуры РКУП на твердость (●, ○) и электропроводность (△, ▲) Cu–Cr–Zr сплава. Заполненные значки – закалка, прозрачные – старение.



**Рис. 5.** а – Влияние температуры деформации на распад пересыщенного твердого раствора. б – Зависимость объемной доли частиц ( $f_{част}$ ), размера зерен ( $D$ ), микронапряжений ( $\theta_{КАМ}$ ) и плотности дислокаций ( $\rho$ ) от распада пересыщенного твердого раствора. Заполненные значки – закалка, прозрачные – старение.

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $V_{ат}$  – атомный объем,  $C$  – текущая концентрация легирующих элементов в твердом растворе,  $C_{eq}$  – равновесная концентрация легирующего элемента в твердом растворе.

Если предположить, что в закаленном сплаве концентрация Cr в матрице составляет 0.003, а циркония 0.002 (соответствует предельной растворимости Zr в медной матрице [9]), а в состаренном сплаве согласно рассчитанной доли распада ПТР концентрация Cr в матрице составляет 0.00093, а циркония 0.00062, то движущая сила выделения дисперсных частиц в соответствии с уравнением (3) в 1.7 раза больше для предварительно закаленного сплава.

Отметим, что объемная доля выделившихся частиц, наблюдаемых в ПЭМ, хорошо коррели-

рует с долей распада пересыщенного твердого раствора (коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2 = 0.96$ ). С повышением доли распада ПТР наблюдается тенденция к усилению локализации деформации внутри деформационных полос (рис. 1), а также увеличению плотности дислокаций, уровня микронапряжений и снижению среднего размера зерен (рис. 5) в Cu–Cr–Zr-сплаве. Выделение дисперсных частиц из ПТР в процессе деформации может приводить к замедлению динамического возврата и способствовать повышению плотности дислокаций, что соответствует увеличению микронапряжений в сплаве. Частицы, как дополнительные препятствия, могут проявлять себя в качестве эффективных точек закрепления дислокаций и снижать их подвижность, способствуя выгибанию дислокаций и формирова-

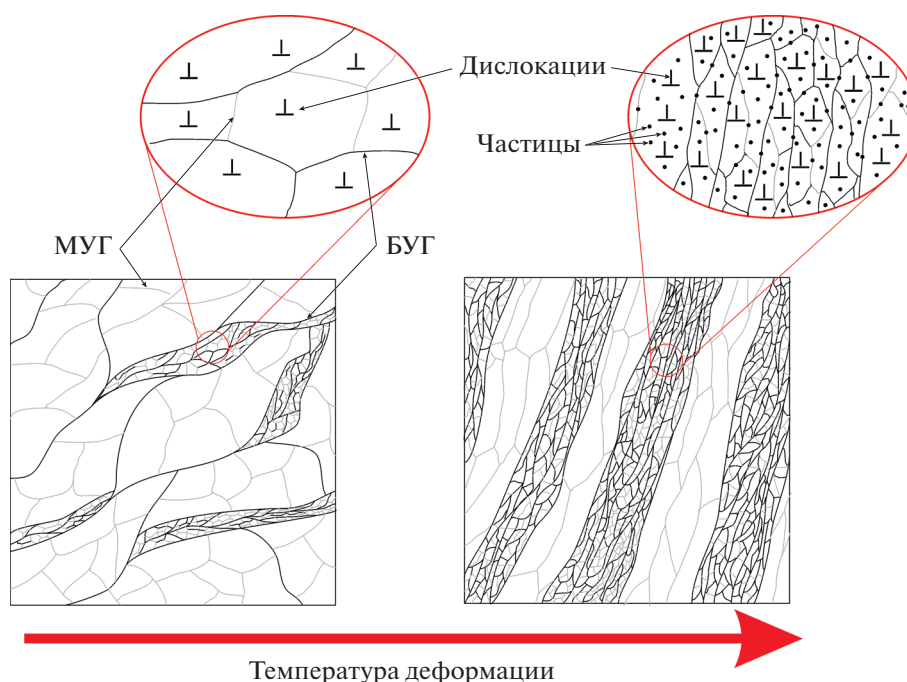


Рис. 6. Схематичное представление эволюции структуры при различных температурах РКУП Cu–Cr–Zr сплава.

нию новых дислокационных петель. Увеличение плотности дислокаций и соответствующий рост микронапряжений способствуют фрагментации микроструктуры — формированию границ зерен деформационного происхождения. В то же время с повышением температуры деформации активизируются процессы динамического возврата, которые, с одной стороны, уменьшают плотность дислокаций, а с другой — способствуют непрерывной динамической рекристаллизации. Дисперсионное упрочнение из-за выделяющихся частиц и динамический возврат, как два конкурирующих процесса, контролируют скорость развития динамической рекристаллизации, размер зерен и плотность дислокаций, что может быть причиной разной тенденции изменения плотности дислокаций в предварительно закаленном и состаренном сплаве с ростом температуры деформации. Размер зерен и плотность дислокаций оказывают влияние на прочностные свойства сплава в соответствии с известными соотношениями Холла–Петча и Тейлора, соответственно [8]. Выделение дисперсных частиц в процессе деформации обеспечивает повышение прочностных свойств медных сплавов не только за счет дисперсионного упрочнения, но и опосредованно влияет на увеличение дислокационного и зернограницного упрочнения.

Деформационное старение приводит к увеличению числа структурных дефектов, формирующихся в процессе деформации, таких как частицы, дислокации, границы зерен, на которых может происходить рассеяние электронов в процессе их движения

при приложении разности потенциалов. Однако в эксперименте наблюдается увеличение электропроводности с увеличением доли распада ПТР и с ростом плотности дислокаций и границ зерен (величина обратная размеру зерна). Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены разной степенью влияния дислокаций, границ кристаллитов и атомов замещения на проводимость металлических материалов. Именно атомы замещения оказывают основное влияние на проводящие характеристики медных сплавов [1, 9]. Повышение проводимости за счет уменьшения концентрации легирующих элементов в твердом растворе в значительной степени превосходит снижение проводящих свойств из-за рассеяния электронов на остальных структурных дефектах. Поэтому выделение дисперсных частиц до или в процессе деформации принципиально необходимо для формирования оптимальной структуры, обеспечивающей высокую прочность и электропроводность Cu–Cr–Zr-сплавов.

На основании полученных результатов была разработана графическая модель влияния температуры деформации на структуру Cu–Cr–Zr-сплава, проиллюстрированная на рис. 6. Повышение температуры деформации способствует распаду пересыщенного твердого раствора и выделению дисперсных частиц, которые обеспечивают локализацию деформации в деформационных полосах и способствуют накоплению повышенной плотности дислокаций, что приводит к формированию

структуры с меньшим размером кристаллитов, большей долей БУГ и УМЗ-структуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

РКУП сплава Cu–0.3% Cr–0.5% Zr при повышенной температуре приводит к формированию густой сетки МУГ деформационного происхождения и областей УМЗ-структуры, что обеспечивает значительное увеличение прочностных свойств.

Деформация при повышенных температурах способствует распаду ПТР и выделению дисперсных частиц, причем с ростом температуры деформации доля распада ПТР увеличивается.

Выделение дисперсных частиц в процессе деформации способствует ее локализации в деформационных полосах, снижению размера зерна, повышению плотности дислокаций, доли БУГ и УМЗ-структуры.

Предварительное старение сплава повышает эффективность РКУП с точки зрения улучшения прочности и электропроводности. Прочность сплава после старения и РКУП при 673 К составляет 570 МПа при электропроводности 65% IACS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках программы Грант Президента для государственной поддержки молодых российских ученых (Соглашение № 075-15-2020-407 от 18.03.2020).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murashkin M.Y., Sapiro I., Sauvage X., Valiev R.Z.* Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 1. P. 33–49.
2. *Zel'dovich V.I., Dobatkin S.V., Frolova N.Y., Khomskaya I.V., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Nasonov P.A.* Mechanical properties and the structure of chromium–zirconium bronze after dynamic channel-angular pressing and subsequent aging // *Phys. Met. Metal.* 2016. V. 117. № 1. P. 74–82.
3. *Liang N., Liu J., Lin S., Wang Y., Wang J. T., Zhao Y., Zhu Y.* A multiscale architected CuCrZr alloy with high strength, electrical conductivity and thermal stability // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 1389–1394.
4. *Vinogradov A., Suzuki Y., Ishida T., Kitagawa K., Kopylov V. I.* Effect of Chemical Composition on Structure and Properties of Ultrafine Grained Cu–Cr–Zr Alloys Produced by Equal-Channel Angular Pressing // *Mater. Trans.* 2004. V. 45. № 7. P. 2187–2191.
5. *Мелёхин Н.В., Чувильдеев В.Н.* Влияние равнонально–углового прессования на процесс выделения частиц в сплаве Cu–Cr–Zr // *ФТТ. Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского.* 2011. № 5. С. 55–61.
6. *Chbihi A., Sauvage X., Blavette D.* Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 11. P. 4575–4585.
7. *Fuxiang H., Jusheng M., Honglong N., Zhiting G., Chao L., Shumei G., Xuetao Y., Tao W., Hong L., Huaafen L.* Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy // *Scr. Mater.* 2003. V. 48. № 1. P. 97–102.
8. *Shangina D.V., Terent'ev V.F., Prosvirnin D.V., Antonova O.V., Bochvar N.R., Gorshenkov M.V., Raab G.I., Dobatkin S.V.* Mechanical Properties, Fatigue Life, and Electrical Conductivity of Cu–Cr–Hf Alloy after Equal Channel Angular Pressing // *Adv. Eng. Mater.* 2018. V. 20. № 1. P. 1700536.
9. *Morozova A., Mishnev R., Belyakov A., Kaibyshev R.* Microstructure and properties of fine grained Cu–Cr–Zr alloys after thermo-mechanical treatments // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. V. 54. № 1. P. 56–92.
10. *Исламгалиев П.К., Нестеров К.Н., Валиев П.З.* Структура, прочность и электропроводность медного сплава Cu–Cr подвергнутого интенсивной пластической деформации // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 2. С. 219–228.
11. *Murayama M., Belyakov A., Hara T., Sakai Y., Tsuzaki K., Okubo M., Eto M., Kimura T.* Development of a high-strength high-conductivity Cu–Ni–P alloy. Part I: Characterization of precipitation products // *J. Electron. Mater.* 2006. V. 35. № 10. P. 1787–1792.
12. *Zhilyaev A. P., Shakhova I., Morozova A., Belyakov A., Kaibyshev R.* Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy subjected to intense plastic deformation // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 654. P. 131–142.
13. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier, 2012. 635 p.
14. *Zhang Y., Volinsky A.A., Tran H.T., Chai Z., Liu P., Tian B., Liu Y.* Aging behavior and precipitates analysis of the Cu–Cr–Zr–Ce alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 650. P. 248–253.
15. *Aaronson H.I., Kinsman K.R., Russell K.C.* The volume free energy change associated with precipitate nucleation // *Scripta Metall.* 1970. V. 4. № 2. P. 101–106.