

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'296.539.25

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ХРОМОМ И ЦИРКОНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ДИНАМИЧЕСКИМ КАНАЛЬНО-УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2024 г. И. В. Хомская^{а,*}, В. И. Зельдович^а, Д. Н. Абдуллина^а, Е. В. Шорохов^б

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бРоссийский федеральный ядерный центр-ВНИИТФ имени академика Е.И. Забабахина, ул. Васильева, 13, а.я. 245, Снежинск, Челябинская область, 456770 Россия

*e-mail: khomsкая@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.05.2024 г.

После доработки 06.07.2024 г.

Принята к публикации 20.07.2024 г.

В работе исследованы эволюция структуры и свойства низколегированных дисперсионно-твердеющих сплавов на основе систем Cu–Zr, Cu–Cr и Cu–Cr–Zr при высокоскоростной деформации ($\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$) методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) и последующих отжигах (старении) при 200–700°C. Изучена роль легирования микродобавками Cr (0.09–0.22 мас.%) и Zr (0.04–0.20 мас.%) в достижении высокой твердости меди с субмикрокристаллической структурой, полученной ДКУП. Исследовано влияние ДКУП и последующего старения на электропроводность сплавов. Определена последовательность процессов распада α -твердого раствора на основе меди с выделением наноразмерных частиц вторых фаз и рекристаллизации. Показано, что роль циркония обусловлена выделением наночастиц фазы Cu_3Zr в процессе ДКУП и последующего отжига на дислокациях и субграницах, их закреплением и уменьшением подвижности, в результате чего замедляется процесс образования центров рекристаллизации, требующий перестройки дислокационной структуры.

Ключевые слова: сплавы меди, субмикрокристаллическая структура, высокоскоростная деформация, распад α -твердого раствора, термическая стабильность, электропроводность

DOI: 10.31857/S0015323024100127, EDN: JEVMLD

ВВЕДЕНИЕ

Специальные медные сплавы, легированные небольшими добавками хрома и циркония, принадлежат к группе микролегированных и низколегированных дисперсионно-твердеющих сплавов, обладающих повышенной прочностью и электропроводностью. Они широко используются в электротехнической промышленности для изготовления электродов контактной сварки, коллекторов электрических машин, прерывателей электрического тока, работающих при высокой температуре [1, 2]. Кроме того, эти сплавы рассматриваются в качестве перспективных функциональных материалов для атомной промышленности [3]. В последнее время появилось большое количество работ, посвященных изучению закономерностей формирования субмикрокристаллической (СМК) и

нанокристаллической структуры, обеспечивающей повышенные механические и эксплуатационные свойства электротехнических дисперсионно-твердеющих сплавов на основе меди, содержащих хром, цирконий и гафний, при таких квазистатических способах интенсивной пластической деформации (ИПД) как кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя изотермическая ковка и др. [4–12]. В настоящем исследовании применяли высокоскоростной способ ИПД – динамическое канально-угловое прессование (ДКУП), использующий технику ударно-волнового нагружения [13]. Метод ДКУП позволяет деформировать материалы со скоростями на шесть порядков выше, чем при РКУП [14, 15]. Ранее на примере титана, меди, алюминия и их сплавов [16–19] установлено,

что отличительной особенностью метода ДКУП является комбинированное воздействие высокоскоростной ($\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$) деформации простого сдвига, ударно-волновой деформации сжатия и температуры. Было установлено, что формирование неравновесной СМК-структуры в меди при ДКУП происходит за счет закономерно повторяющихся процессов фрагментации, динамической полигонизации и частичной динамической рекристаллизации [20, 21]. В сплавах на основе системы Cu–Cr–Zr протекают высокоскоростные процессы фрагментации, динамической полигонизации и частичного дисперсионного упрочнения, связанного с выделением наноразмерных частиц вторых фаз [22–25]. Цель работы состояла в исследовании влияния ДКУП и последующих отжигов (старения) на процессы структурообразования и физико-механические свойства меди, легированной микродобавками Cr (0.09–0.22 мас.%) и/или Zr (0.04–0.20 мас.%).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов исследования были выбраны дисперсионно-твердеющие сплавы Cu–0.06 %Zr; Cu–0.22 %Cr; Cu–0.14%Cr–0.04 %Zr; и Cu–0.21%Cr–0.20%Zr (% по массе), выплавленные из чистых компонентов в вакуумной индукционной печи. Слитки массой 0.5–1 кг были прокованы в прутки диаметром 18 мм. Прутки подвергали закалке от 1000°C в ледяную воду для получения пересыщенного α -твердого раствора меди. Затем из части прутков изготавливали образцы для высокоскоростного прессования методом ДКУП [16–22]. Образцы диаметром 16 мм и длиной 65 мм с помощью специальной пушки [13] разгоняли до скорости 230 м/с и направляли в матрицу, содержащую два канала диаметром 16 и 14 мм, пересекающиеся под углом 90° . Количество проходов (n) составляло 3–4, скорость деформации материала – 10^4 – 10^5 с^{-1} , длительность одного прохода – $5 \times 10^{-4} \text{ с}$, давление в области угла поворота – 1.5–2 ГПа.

После прессования образцы разрезали вдоль направления вытяжки для изучения микроструктуры и свойств. Исследования проводили на образцах в закаленном, деформированном состоянии и после изотермических отжигов при 200 – 700°C в течение 1 или 4 ч с охлаждением в ледяной воде. Электронно-микроскопическое исследование выполняли на микроскопах JEM–200CX и Philips CM–30. Микрорентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем микроскопе Quanta-200 с приставкой EDAX. Микротвердость по Виккерсу измеряли на приборе ПМТ–3М при нагрузке на индентор 0.49 Н. Электросопротивление измеряли потенциометрическим (компенсационным) методом [26] на образцах размером $0.3 \times 2.0 \times 15 \text{ мм}$, погрешность $\Delta\rho/\rho$ не превышала 1%. Значения электросопротивления были пересчитаны в удельную электропроводность и приведены в процентном отношении к значению проводимости отожженной меди в соответствии с Международным стандартом на отожженную медь –% IACS [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура сплавов после ДКУП и старения. В исходном закаленном крупнокристаллическом (КК) состоянии размер зерна исследованных сплавов составлял 200–400 мкм. После высокоскоростной деформации методом ДКУП во всех исследованных сплавах формируется субмикроскопическая (СМК) структура, состоящая из зерен и субзерен размером 0.2–1.0 мкм с внутренней дислокационной структурой (рис. 1). На границах и внутри отдельных зерен-субзерен наблюдали выделения наноразмерных (диаметром от 2 до 5 нм) частиц вторых фаз Cr и Cu_5Zr (показаны стрелками на рис. 1). Эти наблюдения позволяют сделать вывод о том, что в процессе ДКУП в исследованных сплавах происходит частичный распад пересыщенного α -твердого раствора меди, на что указывают и полученные нами ранее результаты [22–25]. Т. е.

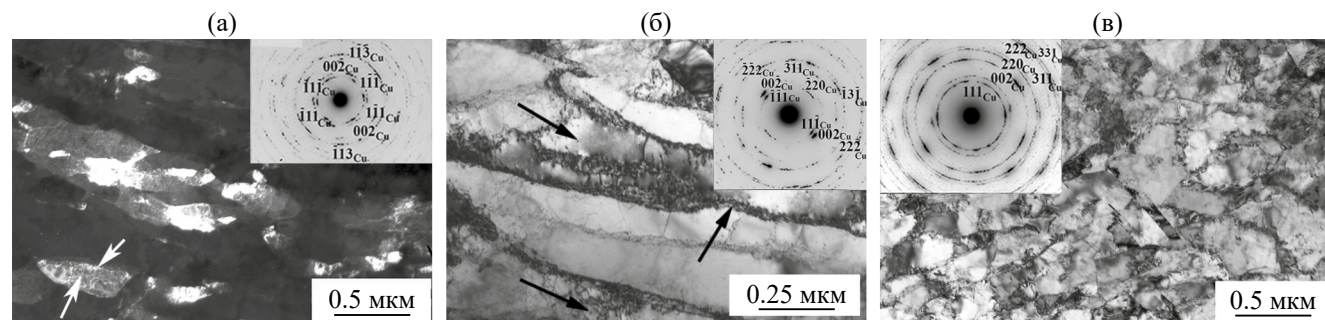


Рис. 1. Микроструктура сплавов Cu–0.21%Cr–0.20%Zr (а), Cu–0.06%Zr(б) и Cu–0.22%Cr (в) после ДКУП; б, в – светлоскопические изображения и а – темнопольное изображение в рефлексе 002Cu.

при ДКУП КК-структура исследованных дисперсионно-твердеющих сплавов преобразуется в СМК-структуру в результате высокоскоростных процессов фрагментации, динамической полигонизации и частичного дисперсионного упрочнения. Для сравнения, в меди процесс структурообразования при ДКУП имеет циклический характер, обусловленный чередованием высокоскоростных процессов фрагментации, динамической полигонизации и динамической рекристаллизации [20, 21].

Последующие отжиги по-разному влияют на изменение СМК-структуры исследованных сплавов. Так, отжиг двойного и тройных СМК-сплавов, легированных Zr, при температурах 200–350°C не приводит к изменению структуры. Повышение температуры отжига до 350–400°C (для сплавов Cu–Cr–Zr) и до 400–450°C (для сплава Cu–Zr) вызывает дополнительный распад пересыщенного α -твердого раствора меди с выделением частиц Cu_5Zr размерами 5–10 нм. На электронограммах (рис. 2а, б) присутствуют рефлексы фазы Cu_5Zr . Гетерогенное выделение частиц на границах субзерен и на дислокациях показаны стрелками на рис. 2а, б. Вокруг гетерогенно выделившихся частиц Cu_5Zr зачастую наблюдали деформационный контраст, указывающий на существование когерентной (или частично когерентной) связи

между решетками [22–25]. Частицы Cu_5Zr , выделяясь на дислокациях на границах и внутри зерен-субзерен, способствуют закреплению и уменьшению подвижности дислокаций в результате чего замедляется процесс образования центров рекристаллизации, требующий перестройки дислокационной структуры.

При температурах 500–550°C в двойном и тройных сплавах, легированных Zr, начинается рекристаллизация. В рекристаллизованных зернах происходит образование новых и объединение ранее выделившихся глобулярных частиц Cu_5Zr (рис. 2в). Повышение температуры старения до 600°C вызывает более полный распад пересыщенного α -твердого раствора на основе меди, при этом в сплавах Cu–Cr–Zr помимо глобулярных частиц Cu_5Zr выделяются частицы Cr, имеющие вытянутую форму (рис. 2г). Частицы Cr выделяются гомогенно. В работе [22] проведен подробный анализ морфологии этих частиц. На рис. 2г приведено изображение нового зерна, образовавшегося в сплаве Cu–Cr–Zr после ДКУП и старения при 600°C. Видно, что цепочки дисперсных глобулярных частиц Cu_5Zr , выделившиеся ранее на границах субзерен и на дислокациях, в новом рекристаллизованном зерне выстроились в ряды, направление которых наследует направление субграниц деформированной структуры (рис. 2г). Отметим, что

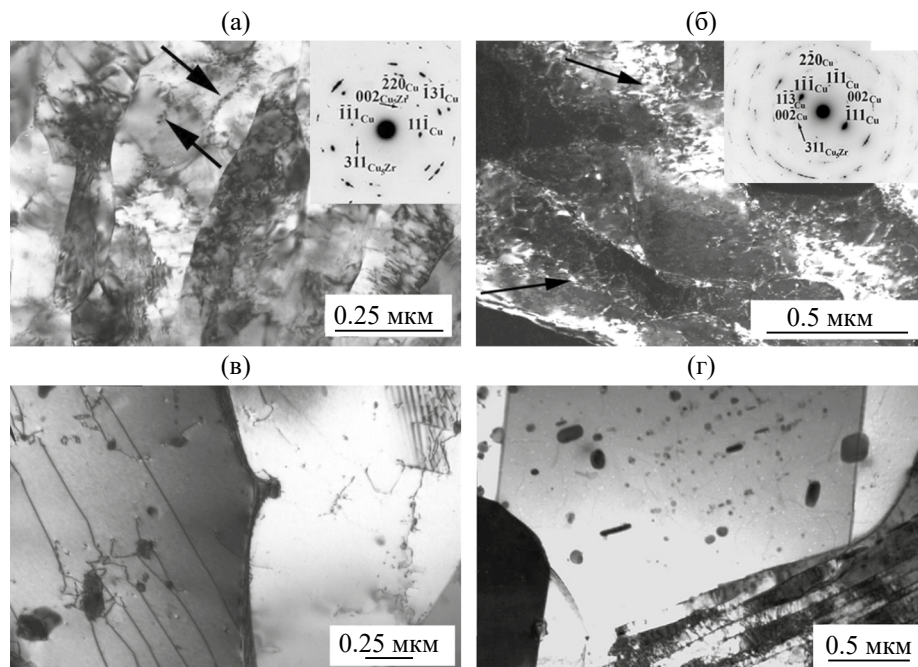


Рис. 2. Структура сплавов Cu–0.21%Cr–0.20 %Zr (а), Cu–0.06%Zr (б, в) и Cu–0.14%Cr–0.04%Zr (г); после ДКУП и отжигов (старения) при: а, б – 400°C, 4 ч; в – 550°C, 1 ч и г – 600°C, 1 ч; а, в, г – светлопольные изображения и б – темнопольное изображение в рефлексах 002Cu и 311Cu₅Zr.

глобулярные частицы Cu_3Zr практически не растут — их диаметр не превышает 10–20 нм, частицы Cr увеличиваются в размерах до 50–100 нм (рис. 2г). Мигрирующие в процессе рекристаллизации большеугловые границы могут ускорять коагуляцию выделившихся частиц вследствие зернограницной диффузии. При этом частицы, выросшие до определенных размеров, тормозят миграцию границ и тем самым задерживают рекристаллизацию [27]. Т. е. повышение температуры старения может привести к облегчению зарождения центров рекристаллизации и одновременно к задержке роста новых зерен, что и наблюдали в исследованных сплавах. После отжига при 700°C, 1 ч в сплавах $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$, предварительно деформированных методом ДКУП, формируется структура, состоящая из зерен размером 3–7 мкм, содержащих большое количество частиц вторых фаз двух морфологий размерами 10–100 нм (рис. 3а). Средний размер зерна не превышает 5 мкм, что на два порядка меньше среднего размера зерна в исходном закаленном КК-состоянии. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что, как и ожидалось, более крупные частицы представляют собой частицы Cr , дисперсные глобулярные частицы — это частицы фазы Cu_3Zr (рис. 3б).

Иную картину изменения СМК-структуры при последующих отжигах наблюдали в двойном сплаве, легированном Cr . В сплаве $\text{Cu}-0.22\%\text{Cr}$ рекристаллизация СМК-структуры начинается при температурах 300–350°C и уже нагрев до 400°C приводит к образованию на фоне деформированной структуры отдельных новых зерен размерами 2–3 мкм, содержащих большое количество двойников отжига (рис. 4а).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что в сплаве $\text{Cu}-0.22\%\text{Cr}$ рекристаллизация начинается раньше, чем происходит процесс распада пересыщенного α -твердого раствора. Наноразмерные частицы Cr в рекристаллизованных зернах выделяются гомогенно. Так при отжиге 400–450°C, 1ч в новых зернах видны отдельные “черные точки” (рис. 4а), присутствие которых, по-видимому, свидетельствует о ранних стадиях старения. Повышение температуры старения до 500–600°C приводит к дальнейшему развитию процесса распада. На рис. 4б приведен снимок структуры сплава после нагрева до 600°C. Количество гомогенно образовавшихся частиц Cr в рекристаллизованных зернах существенно возрастает, хотя их размер, определенный по темнопольным изображениям, увеличивается незначительно, в пределах от 10 до 30 нм (рис. 4б). Повышение температуры отжига до 600°C приводит к развитию процессов рекристаллизации тем не менее в сплаве сохраняется приблизительно 40% нерекристаллизованной структуры.

Отметим, что повышение температуры отжига не вызывает существенный рост зерен, средний размер зерна сплава $\text{Cu}-\text{Cr}$, предварительно деформированного методом ДКУП, после отжига при 700°C, 1 ч составляет 10–12 мкм.

Изменение микротвердости сплавов после ДКУП и старения. Структурные изменения влияют на микротвердость исследуемых сплавов. Так, в исходном закаленном КК-состоянии микротвердость сплавов $\text{Cu}-0.21\%\text{Cr}-0.20\%\text{Zr}$; $\text{Cu}-0.14\%\text{Cr}-0.04\%\text{Zr}$; $\text{Cu}-0.22\%\text{Cr}$ и $\text{Cu}-0.06\%\text{Zr}$ составляет 710, 700 и 600 МПа соответственно (см. табл. 1). ДКУП повышает микротвердость до 1600, 1520 и 1440 МПа соответственно

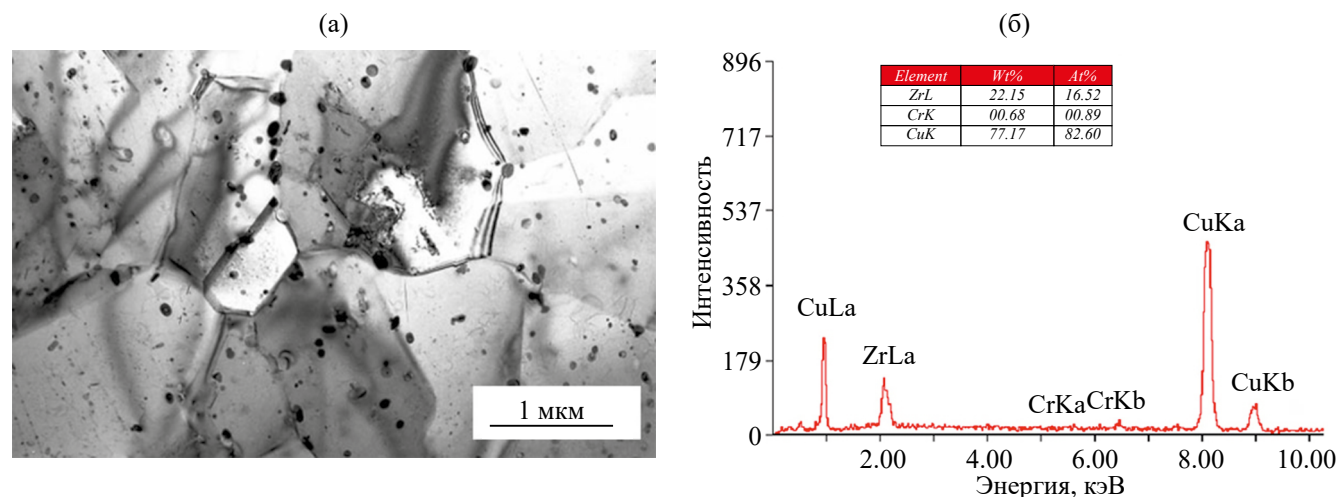


Рис. 3. Микроструктура сплава $\text{Cu}-0.21\%\text{Cr}-0.20\%\text{Zr}$ после ДКУП и отжига при 700°C, 1 ч (а) и микрорентгеноспектральный анализ глобулярной частицы Cu_3Zr (б).

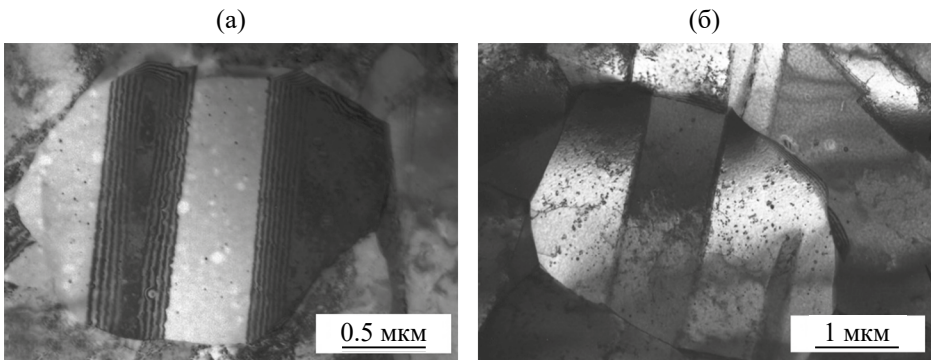


Рис. 4. Структура сплава Cu–0.22%Cr после ДКУП и отжигов (старения) при: а – 400; б – 600°С, 1 ч; а – светопольное и б – темнопольное изображения.

Таблица 1. Влияние ДКУП и последующего старения на упрочнение сплавов

Сплав	Режимы обработки	<i>HV</i> , МПа	ΔHV^* , МПа
Cu–0.14%Cr– 0.04%Zr	закалка от 1000°С	700	–
	ДКУП, $n=4$	1600	900
	ДКУП + 400°С, 1 ч	1780	1070
	ДКУП + 400°С, 4 ч	1880	1180
	ДКУП + 450°С, 1 ч	1780	1080
Cu–0.21%Cr– 0.20 %Zr	закалка от 1000°С	710	–
	ДКУП, $n=3$	1600	890
	ДКУП + 400°С, 1 ч	1750	1050
	ДКУП + 400°С, 4 ч	1850	1150
Cu–0.06 %Zr	закалка от 1000°С	600	–
	ДКУП, $n=3$	1440	840
	ДКУП + 400°С, 1 ч	1440	840
	ДКУП + 400°С, 4 ч	1530	920
	ДКУП + 450°С, 1 ч	1640	1040
Cu–0.22%Cr	ДКУП + 450°С, 4 ч	1380	780
	закалка от 1000°С	700	–
	ДКУП, $n=3$	1520	820
	ДКУП + 300°С, 1 ч	1360	630
	ДКУП + 400°С, 1 ч	1080	400

*Величина ΔHV определена по отношению к исходному КК после закалки состоянию.

(см. табл. 1), т. е. в 2.2–2.4 раза по сравнению с микротвердостью КК-сплавов. Это связано, как обсуждалось выше, с существенным на три порядка измельчением структуры от КК-до СМК-состояния и с частичным распадом α -твердого раствора меди в процессе ДКУП. Для сравнения, микротвердость меди после ДКУП увеличилась в 1.8–2.0 раза [20, 21].

На рис. 5 представлены зависимости микротвердости от температуры отжига для всех исследованных сплавов. Видно, что отжиг по-разному влияет на изменение их микротвердости. Так, отжиг тройных и двойного СМК-сплавов,

легированных Zr, при 300°С, 1 ч (Cu–Cr–Zr) и при 400°С, 1ч (Cu–Zr) не приводит к изменению микротвердости (см. рис. 5, кривые 1 и 2). Ее рост на 150–180 МПа отмечен при 400°С, 1 ч для сплавов Cu–Cr–Zr и на 200 МПа при 450°С, 1 ч для сплава Cu–Zr, по сравнению с микротвердостью сплавов в деформированном СМК-состоянии (табл. 1), и связан с процессами распада пересыщенного α -твердого раствора с выделением частиц Cu_3Zr (рис. 2а, б). Для сравнения нагрев СМК-меди до 150–300°С (рис. 5, кривая 4) приводит к рекристаллизации, т. е. росту зерна и резкому спаду микротвердости [26].

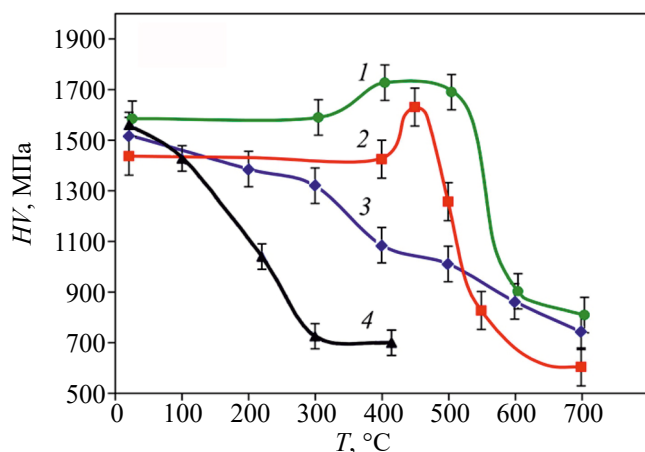


Рис. 5. Зависимости микротвердости сплавов меди, подвергнутых ДКУП, от температуры отжига (старения), выдержка 1 ч: 1 – Cu–0.21%Cr–0.20 %Zr; 2 – Cu–0.06%Zr; 3 – Cu–0.22%Cr; 4 – Cu.

Увеличение времени выдержки может повысить упрочнение дисперсионно-твердеющих сплавов на основе меди [1, 2]. Анализ результатов измерений, представленных в табл. 1, показывает, что старение в течение 4 ч при 400°C дополнительно увеличивает микротвердость двойного и тройных СМК-сплавов, легированных Zr. Так, микротвердость сплавов Cu–0.06%Zr, Cu–0.21%Cr–0.20%Zr и Cu–0.14%Cr–0.04%Zr увеличивается на 90, 250 и 280 МПа соответственно.

Заметим, что увеличение концентрации Cr в 1.5 раза и Zr в 5 раз не приводит к увеличению микротвердости сплавов Cu–Cr–Zr. Так, максимальное относительное упрочнение (ΔHV) сплава Cu–0.14%Cr–0.04%Zr, достигнутое в результате комбинированной обработки: ДКУП+400°C, 4 ч, составляет 1180 МПа, тогда как ΔHV сплава Cu–0.21%Cr–0.20%Zr после аналогичной обработки равно 1150 МПа (табл. 1). Следовательно, для достижения максимальной микротвердости СМК дисперсионно-твердеющих сплавов Cu–Cr–Zr достаточно минимального содержания легирующих элементов и правильно подобранного температурно-временного режима старения. Этот вывод справедлив и для микролегированного сплава Cu–Zr. Так, отжиг сплава Cu–0.06%Zr при 450°C, 1 ч существенно (на 200 МПа) повышает микротвердость, при этом его ΔHV составляет 1040 МПа (табл. 1), что не намного меньше, чем ΔHV сплава Cu–0.14%Cr–0.04%Zr после аналогичной обработки (1080 МПа) при значительно большем содержании легирующих элементов. Однако увеличение времени выдержки при 450°C до 4 ч приводит к разупрочнению сплава Cu–0.06%Zr (см. табл. 1), что связано с началом рекристаллизации.

Увеличение температуры отжига до 550 и 600°C приводит к снижению микротвердости двойного и тройных сплавов, легированных Zr (рис. 5, кривые 1, 2), что обусловлено развитием процесса рекристаллизации (рис. 2в, г). Тем не менее повышение температуры отжига до 700°C не приводит к существенному росту зерна, как обсуждалось выше.

Таким образом, за счет экспериментально подобранной комбинированной обработки, включающей ДКУП и последующее старение при 400–450°C, можно существенно (в 2.7–2.8 раза) увеличить микротвердость двойного Cu–0.06%Zr и тройного Cu–0.14%Cr–0.04%Zr сплавов. Этот вывод меняет существующее представление о том, что легирование микродобавками Zr (до 0.1%) повышает температуру рекристаллизации меди и практически не влияет на ее упрочнение [1, 2].

Зависимость изменения микротвердости от температуры отжига (старения) сплава Cu–0.22%Cr, деформированного методом ДКУП (рис. 5, кривая 3), существенно отличается от аналогичных зависимостей для тройного и двойного сплавов, легированных Zr (рис. 5, кривые 1 и 2). Видно, что микротвердость СМК-сплава Cu–Cr начинает уменьшаться уже при нагреве до 200–300°C, хотя и не так существенно, как в СМК-меди (рис. 5, кривая 4). Повышение температуры отжига до 400–500°C вызывает дальнейшее снижение микротвердости, однако такого резкого, как в меди падения микротвердости не наблюдается (ср. кривые 3 и 4 на рис. 5). Снижение микротвердости в интервале температур 300–500°C связано, как показало структурное исследование (рис. 4а), с тем, что рекристаллизация в СМК-сплаве Cu–0.22%Cr начинается раньше, чем процессы распада пересыщенного α -твердого раствора. Однако протекающие при температуре 400°C и выше процессы гомогенного выделения упрочняющих наноразмерных частиц Cr препятствуют резкому падению микротвердости.

Иную картину изменения микротвердости в зависимости от температуры старения наблюдали в исходно закаленном КК-сплаве Cu–0.22%Cr (рис. 6а, кривая 1). Видно, что старение при 200–300°C не приводит к изменению микротвердости. Ее рост наблюдается при температурах 300–400°C и достигает максимума при 500°C. Наблюдаемое увеличение микротвердости обусловлено гомогенным выделением дисперсных частиц Cr в процессе распада пересыщенного α -твердого раствора меди [1, 10]. Необходимо отметить, что после нагрева этого сплава в СМК-состоянии до 500°C микротвердость за-

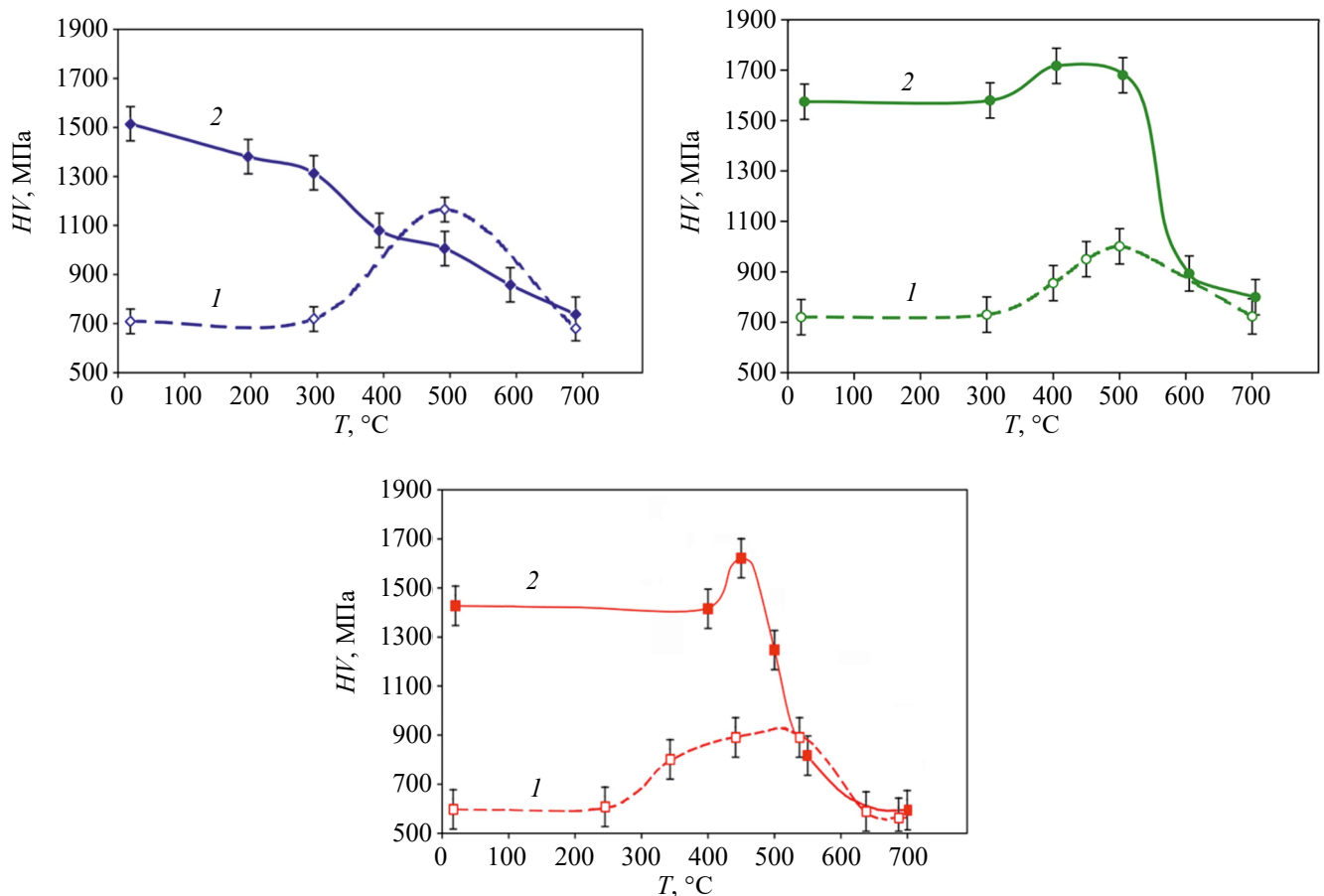


Рис. 6. Зависимость микротвердости сплавов меди в исходном КК (после закалки от 1000°C) состоянии (1) и в СМК- (после ДКУП) состоянии (2) от температуры отжига (старения), выдержка 1 ч: а – Cu–0.22 %Cr; б – Cu–0.21%Cr–0.20%Zr; в – Cu–0.06%Zr.

метно ниже (рис. 6а, кривая 2) и это связано с протеканием двух конкурирующих процессов: рекристаллизации и распада пересыщенного α -твердого раствора, как обсуждалось выше.

Если сравнить зависимости изменения микротвердости исследованных сплавов в КК-состоянии от температуры старения (рис. 6, кривые 1) можно отметить, что все они имеют максимум при 500–550°C, обусловленный дисперсионным упрочнением, связанным с распадом α -твердого раствора [1]. Необходимо отметить, что легирование Cr и Zr по-разному влияет на изменение микротвердости КК-сплавов. Известно, что Cr отвечает за прочностные свойства меди [1]. Микротвердость КК двойного и тройного сплавов, легированных Cr, как и ожидалось, выше, чем микротвердость КК сплава Cu–0.06%Zr (табл. 1). Однако максимальное относительное упрочнение (ΔHV), достигнутое в результате старения при 500°C, для КК сплава Cu–0.22%Cr составляет 500 МПа, тогда как ΔHV сплава Cu–0.21%Cr–0.20%Zr после аналогичной обработки равно 250 МПа (ср. кривые 1 на рис. 6а и 6б).

Т. е. дополнительное легирование Zr, по-видимому, снижает интенсивность выделения частиц Cr и, следовательно, уменьшает степень дисперсионного упрочнения сплава. В тоже время легирование меди Zr может способствовать значительному упрочнению. На рис. 6в видно, что нагрев КК-сплава Cu–0.06%Zr до 500–550°C увеличивает его микротвердость в 1.5 раза.

Электропроводность сплавов после ДКУП и старения. Электропроводность сплава Cu–0.21Cr–0.20Zr в закаленном КК-состоянии составляет 35% IACS (рис. 7, кривая 1). Это приблизительно в 1.5–2 раза меньше, чем в случае оценки величины электропроводности сплава по данным о влиянии малых добавок легирующих элементов на величину электропроводности меди [1]. Снижение электропроводности меди, легированной микродобавками хрома и циркония, в закаленном КК-состоянии связано с тем, что при образовании α -твердого раствора, т. е. размещении в пространственной решетке меди атомов хрома и циркония, электрическое поле решетки растворителя – меди искажается,

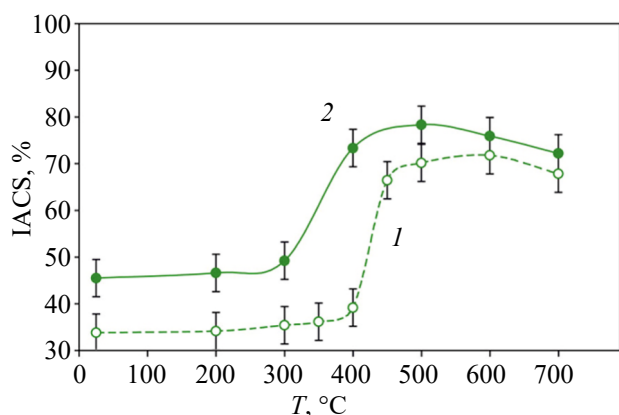


Рис. 7. Влияние температуры старения на электропроводность сплава Cu–0.21%Cr–0.20Zr после закалки от 1000°C (1) и ДКУП (2).

и рассеяние электронов проводимости увеличивается [1, 8, 10].

Высокоскоростная деформация методом ДКУП повышает электропроводность сплава до 45% IACS по сравнению с закаленным состоянием (ср. кривые 1 и 2 на рис. 7). Это связано, как обсуждалось выше, с частичным распадом пересыщенного α -твердого раствора меди уже в процессе ДКУП, что подтверждается структурными наблюдениями, а также результатами измерения микротвердости.

Электропроводность закаленного КК-сплава при нагреве до 200°C практически не изменяется, при температурах 300–350°C несколько увеличивается и значительно возрастает от 38 до 70% IACS при нагреве в интервале температур 400–600°C (рис. 7, кривая 1), что обусловлено распадом пересыщенного α -твердого раствора меди. При нагреве СМК сплава, полученного ДКУП, электропроводность не изменяется до 200°C, а затем в интервале 200–300°C начинает увеличиваться (рис. 7, кривая 2), что связано с процессами возврата, и существенно возрастает (от 48 до 80% IACS) в интервале 300–500°C, что обусловлено, как обсуждалось выше, распадом α -твердого раствора с выделением наноразмерных частиц Cu_5Zr и Cr.

Заметим, что рост электропроводности СМК-сплава начинается при более низкой температуре отжига, чем сплава в КК-состоянии (ср. кривые 1 и 2, рис. 7), т. е. процесс распада пересыщенного твердого раствора меди после ДКУП происходит интенсивнее. Кроме того, увеличение электропроводности происходит при более низкой температуре, чем температура, при которой начинается рост микротвердости (рис. 66). Это означает, что обеднение твердого раствора легирующими элементами происходит раньше, чем формируются частицы вторых фаз

оптимального размера, необходимые для повышения микротвердости.

Электропроводность сплава с СМК-структурой, полученной ДКУП, после отжига (старения) при 500°C увеличивается до 80% IACS, что связано с практически завершившимся процессом распада пересыщенного α -твердого раствора на основе меди. А электропроводность КК-сплава после отжига при 500–700°C составляет 70–72% IACS, что свидетельствует о том, что процесс распада полностью не завершен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности формирования СМК структуры и свойств дисперсионно-твердеющих сплавов меди на основе систем Cu–Zr, Cu–Cr и Cu–Cr–Zr при высокоскоростной (10^4 – 10^5 с⁻¹) деформации методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) и последующем старении при 200–700°C.

Определено, что в результате ДКУП во всех исследованных сплавах формируется СМК-структура с повышенной микротвердостью. Сравнение изменения микротвердости и структурного состояния при последующем отжиге (старении) показало существенное различие в термической стабильности СМК-сплавов.

Установлено, что даже легирование микродобавками (0.04–0.06 мас.%) Zr существенно повышает температуру рекристаллизации СМК-сплавов до 500–550°C и позволяет сохранить вплоть до указанной температуры высокий уровень микротвердости, превышающий микротвердость сплавов в исходном КК-состоянии в 2.5–2.8 раза. Показано, что роль Zr в дисперсионном упрочнении сплавов и повышении их термической устойчивости обусловлена выделением наночастиц фазы Cu_5Zr в процессе ДКУП и последующего старения на дислокациях и субграницах, их закреплением и уменьшением подвижности, в результате чего замедляется процесс образования центров рекристаллизации, требующий перестройки дислокационной структуры.

Определено, что отсутствие циркония в сплаве Cu–Cr приводит к снижению температуры начала рекристаллизации до 300°C. Протекающие при температурах 400–600°C процессы распада пересыщенного α -твердого раствора, сопровождающиеся гомогенным выделением частиц Cr, препятствуют резкому падению микротвердости сплава.

Показано, что в результате комбинированной обработки, включающей ДКУП и старение при 450–500°C, 1 ч, в сплаве Cu–0.21%Cr–0.20%Zr можно получить СМК-структуру, наноструктурированную частицами вторых фаз, с оптималь-

ным сочетанием микротвердости ($HV = 1750$ МПа) и электропроводности (80% IACS). Повышенный уровень микротвердости, по сравнению с микротвердостью меди, связан с дополнительным упрочнением, обусловленным выделением наноразмерных частиц вторых фаз Cu_5Zr и Cr в процессе ДКУП и старения. Увеличение электропроводности происходит при более низкой температуре, чем температура, при которой начинается рост микротвердости. Это означает, что обеднение α -твердого раствора легирующими элементами происходит раньше, чем формируются частицы вторых фаз оптимального размера, необходимые для повышения микротвердости.

Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России по теме “Структура” № 122021000033-2.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
- Николаев А.К., Розенберг В.М. Сплавы для электродов контактной сварки. М.: Металлургия, 1978. 96 с.
- Беляева А.И., Коленов И.В., Савченко А.А., Галуза А.А., Аксенов Д.А., Рааб Г.И., Фаузова С.Н., Войцень В.С., Коновалов В.Г., Рыжков И.В., Скорик О.А., Солодовченко С.И., Бардаמיד А.Ф. Влияние размера зерна на стойкость к ионному распылению зеркал из низколегированного медного сплава системы $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$ // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез*. 2011. Вып. 4. С. 50–59.
- Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы $\text{Cu}-\text{Cr}$, подвергнутого интенсивной пластической деформации // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 2. С. 219–228.
- Vinogradov A., Patlan V., Suzuki Y., Kitagawa K., Kopylov V.I. Structure and properties of ultra-fine grain $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$ alloy produced by equal channel angular pressing // *Acta Mater*. 2002. V.50. P. 1639–1651.
- Wongsa-Ngam J., Kawasaki M., Langdon T.G. The development of hardness homogeneity in a $\text{Cu}-\text{Zr}$ alloy processed by equal-channel angular pressing // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 556. P. 526–532.
- Dobatkina S.V., Shangina D.V., Bocharov N.R., Janek M. Effect of deformation schedules and initial states on structure and properties of $\text{Cu}-0.18 \text{ Zr}$ alloys after high-pressure torsion and heating // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 598. P. 288–292.
- Zhang S., Li R., Kang H. A high strength and high electrical conductivity $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$ alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. V. 680. P. 108–114.
- Zhilyaev A.P., Morozova A., Cabrera J.M., Kaibyshev R., Langdon T.G. Wear resistance and electroconductivity in a $\text{Cu}-0.3\text{Cr}-0.5\text{Zr}$ alloy processed by ECAP // *J. Mater. Sci*. 2017. V. 52. P. 305–313.
- Shangina D., Maksimenkova Yu., Bocharov N., Serebryany V., Raab G., Vinogradov A., Skrotzki W., Dobatkina S. Influence of alloying with hafnium on the microstructure, texture and properties of $\text{Cu}-\text{Cr}$ alloy after equal channel angular pressing // *J. Mater. Sci*. 2016. V. 51. P. 5493–5501.
- Purcek G., Yanar H., Shangina D.V., Demirtas M., Bocharov N.R., Dobatkina S.V. Influence of high pressure torsion-induced grain refinement and subsequent aging on tribological properties of $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Zr}$ alloy // *J. Alloys Compounds*. 2018. V. 742. P. 325–333.
- Guo T.B., Qian D.C., Huang D.W., Wang J.J., Li K.Z., and Ling D.K. A High Strength and High Conductivity $\text{Cu}-0.4\text{Cr}-0.3\text{Zr}$ Alloy Prepared by Cryo-ECAP and Heat Treatment // *Phys. Met. Metal*. 2022. V. 123. № 14. P. 1537–1547.
- Пат. № 2283717 РФ Способ динамической обработки материалов / Е.В. Шорохов, И.Н. Жгилев, Р.З. Валиев. БИ. 2006. № 26. С. 64.
- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
- Langdon T.G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement // *Acta Mater*. 2013. V. 61. P. 7035–7059.
- Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Хомская И.В., Бродова И.Г., Зельдович В.И., Гундеров Д.В., Фролова Н.Ю., Гуров А.А., Оглезнева Н.П., Ширинкина И.Г., Хейфец А.Э., Астафьев В.В. Выходное деформирование металлических материалов методом канально-углового прессования для получения ультрамелкозернистой структуры // *Деформация и разрушение материалов*. 2009. № 2. С. 36–41.
- Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю., Жгилев И.Н., Хейфец А.Э., Хомская И.В., Гундырев В.М. Выходное деформирование титана при динамическом канально-угловом прессовании // *ФММ*. 2008. Т. 105. № 4. С. 431–437.
- Бродова И.Г., Шорохов Е.В., Ширинкина И.Г., Жгилев И.Н., Яблонских Т.И., Астафьев В.В., Антонова О.В. Эволюция структурообразования в процессе динамического прессования сплава АМц // *ФММ*. 2008. Т. 105. № 6. С. 630–637.
- Попов В.В., Попова Е.Н., Столбовский А.В., Фалахутдинов Р.М., Мурзинова С.А., Шорохов Е.В., Гаан К.В. Влияние исходной обработки на струк-

- туру гафниевой бронзы при высокоскоростном прессовании // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 501–508.
20. Хомская И.В., Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю., Жиглев И.Н., Хейфец А.Э. Особенности формирования структуры в меди при динамическом канально-угловом прессовании // ФММ. 2008. Т. 105. № 6. С. 621–629.
 21. Хомская И.В., Шорохов Е.В., Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю. Структура и свойства субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной методом канально-углового прессования // Металлы. 2012. № 6. С. 56–62.
 22. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Шорохов Е.В., Носонов П.А. Структура хромоциркониевой бронзы, подвергнутой динамическому канально-угловому прессованию и старению // ФММ. 2013. Т. 114. № 5. С. 449–456.
 23. Khomskaya I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N. Yu., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Abdullina D.N. Effect of highspeed dynamic channel angular pressing and aging on the microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloys // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 447. P. 012007–012012.
 24. Хейфец А.Э., Хомская И.В., Коришунов Л.Г., Зельдович В.И., Фролова Н.Ю. Влияние высокоскоростной деформации и температуры старения на эволюцию структуры, микротвердость и износостойкость низколегированного сплава Cu–Cr–Zr // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 423–432.
 25. Khomskaya I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N. Yu., Abdullina D.N., Kheifets A.E. Investigation of Cu₃Zr particles precipitation in Cu–Zr and Cu–Cr–Zr alloys subject ed to quenching and high strain rate deformation // Letters Mater. 2019. V. 9. № 4. P. 400–404.
 26. Хомская И.В., Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю., Дякина В.П., Казанцев В.А. Эволюция структуры при нагреве субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной высокоскоростным деформированием // ФММ. 2011. Т. 111. № 4. С. 383–390.
 27. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.

THE EFFECT OF CHROMIUM AND ZIRCONIUM ALLOYING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SUBMICROCRYSTALLINE COPPER ALLOYS OBTAINED BY DYNAMIC CHANNEL-ANGULAR PRESSING

I. V. Khomskaya^{1,*}, V. I. Zel'dovich¹, D. N. Abdullina¹, and E. V. Shorokhov²

¹Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Russian Federal Nuclear Center–Zababakhin All-Russian Research Institute of Technical Physics,
Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770 Russia

*e-mail: khomskaya@imp.uran.ru

The paper investigates the evolution of the structure and properties of low-alloy dispersion-hardening alloys based on Cu–Zr, Cu–Cr, and Cu–Cr–Zr systems under high-speed deformation ($\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$) by dynamic channel angular pressing (DCAP) and subsequent annealing (aging) at 200–700°C. The effect of alloying with microadditives Cr (0.09–0.22%) and Zr (0.04–0.20%) in achieving high hardness of copper with a submicrocrystalline structure obtained by DCAP was studied. The effect of ECAP and subsequent aging on the electrical conductivity of alloys is studied. The sequence of decomposition processes of a copper–based α -solid solution with the precipitation of nanoscale particles of the second phases and recrystallization is determined. It is shown that the role of zirconium is due to the precipitation of Cu₃Zr phase nanoparticles during DCAP and subsequent annealing on dislocations and sub-boundaries, their fixation, and reduced mobility, as a result, the process of formation of recrystallization centers slows down, which requires rearrangement (restructuring) of the dislocation structure.

Keywords: copper alloys, submicrocrystalline structure, high-speed deformation, decomposition of α -solid solution, thermal stability, electrical conductivity