

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ

УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



**ФАИЗОВ ИЛЬШАТ АЛЬБЕРТОВИЧ**

**Фазовые превращения «растворение-выделение» в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr при интенсивной пластической деформации**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико–математических наук

Научный руководитель

д.т.н. Рааб Георгий Иосифович

Уфа 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1. Медь и медные сплавы .....	13
1.2. Дисперсионно-упрочняемые медные сплавы .....	17
1.3. Наноструктурные материалы. Способы их получения.....	26
1.4. Структурные особенности наноструктурных материалов .....	29
1.5. Фазовые превращения в сплавах в условиях обработки методами интенсивной пластической деформации .....	36
1.6. Постановка задачи исследования .....	44
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	46
2.1. Материал исследования.....	46
2.2. Методика проведения равноканального углового прессования и термических обработок .....	47
2.3. Методики проведения специальных экспериментов .....	47
2.4. Методики структурных исследований.....	48
2.5. Методики исследований физико-механических свойств.....	53
2.6. Методика расчета вкладов механизмов упрочнения .....	57

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ РКУП НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В СОСТОЯНИИ С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА .....	62
3.1 Подготовка исходного состояния сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr .....	62
3.2 Эволюция частиц вторых фаз в ходе РКУП.....	66
3.3 Пост-деформационный отжиг.....	75
3.4 Выводы по главе 3.....	82
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ РКУП НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В СОСТОЯНИИ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА .....	84
4.1 Аттестация сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al с разным ансамблем частиц .....	85
4.2 Влияние РКУП на эволюцию структуры и ансамбля частиц вторых фаз .....	88
4.3 Пост-деформационный отжиг.....	91
4.4 Выводы по главе 4.....	97
Глава 5 ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr.....	99
5.1 Влияние предварительной высокотемпературной обработки на формирование структуры и ансамбля частиц вторых фаз сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al .....	100
5.2 Эволюция структуры сплава и ансамбля частиц вторых фаз в ходе комплексной ИПД и пост-деформационной термообработки .....	104
5.3. Физико- механические свойства после комплексной ИПД и пост-деформационной термообработки .....	112

5.4 Расчет и анализ вкладов механизмов упрочнения в формировании высокопрочного состояния сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al .....	114
5.5 Выводы по главе 5.....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137
АВТОРСКИЙ СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ .....	156

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Низколегированные дисперсионно-упрочняемые медные сплавы, в частности системы Cu-Cr-Zr, обладают высокой электро- и теплопроводностью и при этом способны выдерживать большие механические нагрузки в условиях повышенных температур. История использования и изучения таких сплавов насчитывает около 100 лет, и к настоящему времени возможности традиционных подходов к улучшению их свойств можно считать исчерпанными. В последнее время продемонстрирована возможность существенного улучшения физико-механических свойств в наноструктурированных дисперсионно-упрочняемых медных сплавах, полученных методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Известны работы в данном направлении таких исследователей, как Виноградов А.Ю., Мулюков Р.Р., Рааб Г.И., Добаткин С.В., Страумал Б.Б., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К., Беляков А.Н., Александров И.В. и др.

Главной особенностью ИПД, по сравнению с традиционными методами деформации, является возможность накопления в материале больших деформаций (при использовании равноканального углового прессования истинная деформация составляет порядка 8 - 12). В результате в материале формируется ультрамелкозернистая структура, и материал приобретает уникальное сочетание функциональных свойств, а именно высокую прочность при сохранении электропроводности [1-5]. Интенсивное деформационное воздействие обеспечивает очень высокую плотность дислокаций и точечных дефектов. Также возникает ряд новых явлений, связанных с фазовыми превращениями, что нетипично при традиционной холодной обработке. Такие фазовые превращения происходят как в металлических, так и аморфных материалах [6].

В случае медных сплавов такие превращения влияют на концентрацию твердого раствора легирующих элементов в медной матрице, сложным образом

изменяют распределение частиц вторых фаз по размерам и среднее расстояние между ними.

Характер эволюции ансамбля частиц указывает на существование процессов массопереноса легирующих элементов между частицами разных размеров и составов и позволяет предположить, что наряду с известным процессом деформационно-стимулированного распада твердого раствора (ТР) в данных условиях реализуется процесс деформационно-индуцированного растворения вторых фаз, которые являются интерметаллидами разной степени метастабильности.

Как следует из самого названия «дисперсионно-упрочняемые», определяющую роль в формировании свойств этих сплавов играет именно ансамбль частиц вторых фаз. Поэтому результаты исследований найдут приложение для выработки научно-обоснованных подходов к применению ИПД для достижения повышенных функциональных свойств в сплавах системы Cu-C-Zr. Результаты исследования представляют интерес и с фундаментальной точки зрения, поскольку процесс деформационно-индуцированного растворения не может быть объяснен прямолинейным применением квазинеравновесной термодинамики и, следовательно, включает нетривиальные механизмы взаимодействия фазовых превращений и деформации на микроуровне.

**Степень разработанности темы исследований.** Явление деформационно-индуцированного растворения при ИПД обнаружено в целом ряде материалов [7-10]. В подавляющем большинстве из них равновесная концентрация твердого раствора при температуре эксперимента довольно высока, и растворение частиц приводит лишь к ее небольшому относительному изменению. Наиболее изученным классом материалов являются сплавы на основе железа, у которых ряд физических характеристик, в частности температура Кюри, чувствительны к концентрации растворенных легирующих элементов, что делает такие сплавы удобным объектом исследования. Кроме констатации самого факта растворения

установлено [9, 10], что скорость увеличения концентрации твердого раствора при ИПД зависит от исходного ансамбля частиц и в общем случае возрастает с накопленной деформацией. Авторы [9, 10] связывают такой эффект с разрушением частиц вторых фаз на начальной стадии деформирования.

Равновесная концентрация раствора хрома и циркония в меди при температурах близких к комнатной пренебрежимо мала, что является существенной особенностью данного класса сплавов и, поэтому, требует применения особых подходов к его исследованию. Кроме того, представляющий особый интерес случай, когда твердый раствор в начальном состоянии является пересыщенным, осложняется присутствием противоположно направленного процесса его деформационно-стимулированного распада. В силу указанных факторов до настоящего времени проблематика фазовых переходов, индуцированных ИПД, в данном классе сплавов остается малоизученной.

**Основной целью диссертационной работы** является поиск экспериментальных доказательств деформационно-индуцированного растворения вторых фаз в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr в процессе РКУП, а также изучение его роли в комплексе структурно-фазовых превращений, происходящих в сплавах, и влияния на формирование физико-механических свойств.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **основные задачи** кандидатской диссертации:

1. Детально исследовать изменение структуры и свойств низколегированного сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора в исходном состоянии при ходе РКУП для получения доказательств повышения концентрации ТР.

2. Оценить влияние высокой исходной концентрации ТР на процесс деформационно-индуцированного растворения в сплаве Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al.

3. Экспериментально исследовать комплекс явлений при протекании двух кинетически разнонаправленных процессов: деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз и деформационно-стимулированного распада ТР в условиях РКУП низколегированного медного сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al.

4. Проанализировать влияние фазовых превращений «растворение – выделение» на прочность материала путем расчета вкладов различных механизмов упрочнения сплавов системы Cu-Cr-Zr.

**Методология и методы исследования.** Для выполнения работы применялись апробированные методы исследования, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), просвечивающая и растровая электронная микроскопия (ПЭМ и РЭМ), оптическая металлография (ОМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), механические испытания на растяжение, измерение микротвердости и электропроводности. Интенсивная пластическая деформация проводилась методом равноканального углового прессования. Исследования среднего размера и характера распределения частиц легирующих элементов проводились с использованием метода экстракционных реплик. Методологической основой исследований послужили научные труды отечественных и зарубежных научных школ в области металловедения, физики конденсированного состояния и физики прочности и пластичности.

**Научная новизна:**

1. Впервые проведены эксперименты по доказательству деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз при РКУП дисперсионно-упрочняемых сплавов Cu-0,6Cr-0,7Zr и Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al в состоянии с минимальной концентрацией ТР и в состоянии с пересыщенным ТР.

2. Экспериментально показано, что при РКУП сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al в состоянии пересыщенного твердого раствора одновременно происходят два разнонаправленных процесса: деформационно-индуцированное растворение

дисперсных частиц и деформационно-стимулированный распад твердого раствора и выделение частиц вторых фаз.

3. Продемонстрировано, что в ходе РКУП процесс деформационно-индуцированного растворения дисперсных частиц вторых фаз в сплаве Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al доминирует над деформационно-стимулированным распадом твердого раствора, что играет существенную роль в формировании свойств сплава при пост-деформационном старении.

**Теоретическая и практическая значимость.** Обнаруженное в работе деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз в низколегированных хромо-циркониевых бронзах при интенсивном деформировании придает новую актуальность проблеме исследования механизмов этого явления. Результаты работы могут быть использованы для решения исследовательских и прикладных задач в области физического материаловедения при изучении взаимосвязи структурных и фазовых превращений в металлических материалах.

Изученные в работе фазовые превращения в дисперсионно-упрочняемых сплавах системы Cu-Cr-Zr являются существенно новым явлением, отличающим ИПД от менее интенсивных методов деформирования (прокатка, волочение, кузнечная протяжка и др.). Учет их вклада в формирование свойств сплавов является необходимой частью научно-обоснованного подхода к разработке перспективных технологий на основе ИПД.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. В условиях интенсивной пластической деформации происходит деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз в низколегированном сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr.

2. При РКУП в низколегированном сплаве Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al наряду с измельчением зеренной структуры одновременно происходят два разнонаправленных процесса:

– деформационно-индуцированное растворение дисперсных частиц вторых фаз, не растворившихся при длительной высокотемпературной термообработке;

– деформационно-стимулированный распад ТР легирующих элементов в медной матрице.

Средние размеры частиц фаз  $ZrAl_3$ ,  $Zr_2Al_3$ ,  $Al_3Zr_5$ ,  $Cu_5Zr$ ,  $CuCr$ ,  $Cr$  при РКУП увеличиваются, а размеры частиц  $AlCrZr$  и  $CuCr_4$  – уменьшаются.

3. В процессе РКУП сплава  $Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al$  в состоянии пересыщенного твердого раствора деформационно-индуцированное растворение дисперсных частиц вторых фаз доминирует над деформационно-стимулированным распадом твердого раствора, что при последующем отжиге играет существенную роль в формировании ансамбля частиц и, как следствие, свойств сплава данного класса.

4. Анализ и количественный расчет вкладов различных механизмов упрочнения сплава  $Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al$  на разных этапах формирования высокопрочного состояния показал, что вклад дисперсионного упрочнения в суммарный предел текучести материала после ИПД и отжига достигает ~50 % и по абсолютной величине (210 МПа) в два раза больше, чем при традиционной обработке (110 МПа).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов определялась тщательным соотношением экспериментальных результатов с литературными данными; многоуровневым анализом микроструктуры, включающим определение среднего размера зерен/фрагментов, исследованием характера распределения частиц легирующих элементов методом экстракционных реплик, а также значительными статистическими выборками для анализируемых параметров размера и плотности распределения частиц (до 1500 частиц на площади  $2300 \text{ мкм}^2$ ); сопоставлением структурных и фазовых изменений с физическими свойствами материала.

**Вклад автора.** Соискатель принимал участие в изготовлении образцов для исследования, планировании экспериментов, проводил исследования микроструктуры на разных структурных уровнях, оценивал физические свойства материала на каждом этапе механической и термической обработки, проводил и интерпретировал результаты колориметрических исследований. Также принимал

непосредственное участие в постановке задач исследования, обсуждении и интерпретации экспериментальных результатов, формулировании основных положений, выводов, подготовке статей и научных докладов.

**Диссертационная работа проводилась в рамках выполнения следующих проектов:** проекта РФФИ №10-08-01106-а «Неравновесная кинетика превращений в твердом растворе в дисперсионно-упрочняемых медных сплавах при наноструктурировании методами ИПД и ее связь с физико-механическими свойствами», проекта РФФИ №13-08-01073 «Исследование параметров термодинамически неравновесных фазовых превращений в низколегированных медных сплавах в условиях интенсивной пластической деформации», проекта Минобрнауки РФ № 2540 «Закономерности фазовых превращений в дисперсионно-твердеющих сплавах в ходе измельчения структуры методами интенсивной пластической деформации».

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и семинарах: XXI Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Магнитогорск, 2012), Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (Уфа, 2012), VII международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2012), VI Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2013), XIII международной конференции «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов – ДСМСМС-2014» (Екатеринбург, 2014), Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (Уфа, 2014), Международная конференция «Бернштейновские чтения» (Москва, 2014), Международная конференция. Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций (Томск, 2015), The 5th International Symposium on Bulk Nanostructured Materials: from fundamentals to innovations BNM-2015 (Уфа, 2015).

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 15 публикациях, включая 6 статей, из них 4 в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 1 в журналах из перечня SCOPUS, и 10 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Список основных публикаций приведен в конце диссертации.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 158 страницах, содержит 49 рисунок и 14 таблиц. Библиография включает 194 наименований.

Автор считает своим долгом выразить благодарность Жилиеву Александру Петровичу, Гундерову Дмитрию Валерьевичу, Сергееву Владимиру Ильичу и Фокину Алексею Ивановичу за плодотворное обсуждение некоторых результатов, а так же коллективам ИПСМ РАН и ИФМК УНЦ РАН за ценные замечания, которые позволили улучшить качество работы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Данная глава посвящена обзору современных знаний об особенностях фазового состава сплавов системы Cu-Cr-Zr, методах ИПД, о структурных особенностях и фазовых превращениях, протекающих при ИПД в кристаллических материалах.

### 1.1. Медь и медные сплавы

Медь в настоящее время занимает второе место (после алюминия) по объему промышленного производства. Она является основным компонентом латуней, бронз, медно-никелевых сплавов, обладающих высокими антифрикционными свойствами, сочетающимися с хорошей коррозионной стойкостью на воздухе [11]. Данные сплавы характеризуются хорошей электрической проводимостью, пластичностью и достаточно высокой прочностью. Более половины добываемой меди используется в электротехнике для изготовления различных проводов, кабелей, токопроводящих частей электротехнической аппаратуры [12-18].

Медь является первым элементом группы 1В Периодической системы, атомный номер 29, атомная масса 63,546 [19]. Электронная конфигурация свободного атома в нормальном состоянии  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . Медь кристаллизуется с образованием гранцентрированной кристаллической решетки (ГЦК), период которой равен 0,3615 нм при температуре 18 °С. Плотность меди равна 8,92 г/см<sup>3</sup>, температура плавления – 1083,4 °С, температура кипения составляет 2567 °С [19]. Медь обладает высокой теплопроводностью и электропроводностью, хорошо сопротивляется коррозии в обычных атмосферных условиях, в пресной и морской воде и других агрессивных средах, относится к классу дислокационно-упрочняемых материалов (рисунок 1.1).

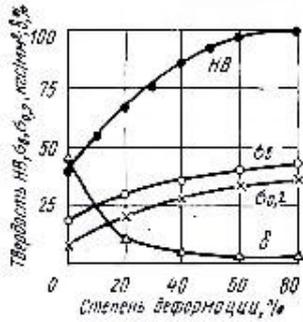


Рисунок 1.1 –  
Зависимость механических  
свойств меди от степени  
деформации при  
комнатной температуре.

Чистота меди оказывает большое влияние как на ее свойства, так и на поведение при последующей обработке. Многие примеси даже в ничтожных количествах резко снижают электропроводность и теплопроводность меди, а также ухудшают ее способность к обработке давлением [20].

Большое значение имеют медные сплавы, которые обладают высокими механическими и технологическими свойствами, хорошо сопротивляются износу и коррозии. В зависимости от марки сплавы применяются в самых различных областях техники как конструкционные, антифрикционные, стойкие к коррозии материалы, а также как материалы с заданной электро- и теплопроводностью [21-23].

Различают две основные группы медных сплавов [19]:

- 1) латуни – сплавы меди с цинком;
- 2) бронзы – сплавы меди с другими элементами.

Бронзами называют двойные и многокомпонентные медные сплавы, в которых основными легирующими элементами являются различные металлы, кроме цинка.

Свойства бронз определяются содержанием в них легирующих элементов. Бронзы, в которых легирующие элементы входят в ТР относятся к классу деформационно-упрочняемых материалов. Бронзы, содержащие хром, цирконий и другие элементы с переменной растворимостью в  $\alpha$ -ТР, упрочняются путем закалки и последующего дисперсионного твердения. Такие бронзы относятся к дисперсионно-твердеющим или дисперсионно-упрочняемым сплавам.

Различают три группы бронз по химическому составу [19]:

- оловянные;
- безоловянные;

– микролегированные и низколегированные.

**Низколегированные бронзы.** Низколегированные бронзы высокой электро- и теплопроводности – это наиболее важная группа проводниковых сплавов на основе меди. Эти сплавы обладают сочетанием таких свойств (электропроводность, высокая прочность и жаропрочность), которые не могут быть получены в материалах на другой металлической основе.

Суммарное содержание легирующих элементов в сплавах такого типа находится в пределах от 0,1 до 3 или 5 % [12, 13]. Сочетание важнейших свойств этих сплавов определяется не только суммарным содержанием легирующих элементов в сплаве, но и в значительной степени зависит от физико-химического взаимодействия между ними, а также от структурного состояния материала.

По физико-химическому взаимодействию легирующие элементы в медной матрице могут находиться либо в ТР, либо в виде второй фазы различного состава. Различают низколегированные сплавы с твердорастворным упрочнением и с дисперсионным упрочнением.

При создании сплавов с твердорастворным упрочнением используют те легирующие элементы, которые упрочняют медь без существенного снижения ее электропроводности. Наиболее подходящими элементами являются серебро и кадмий (бронзы марок БрСр0,1 и БрКд1). Дополнительное упрочнение этих сплавов возможно только путем холодной пластической деформации.

Влияние легирующих элементов на температуру начала рекристаллизации приведена на рисунке 1.2а. При содержании легирующих элементов в сплаве более 0,1% увеличение концентрации последних не приводит к увеличению температуры начала рекристаллизации. Согласно работам [13, 19, 24] температуру начала рекристаллизации в сплаве определяет компонент, наиболее сильно повышающий ее при индивидуальном воздействии. Поэтому дополнительное легирование большим числом компонент таких сплавов приведет только к увеличению сопротивления сплава.

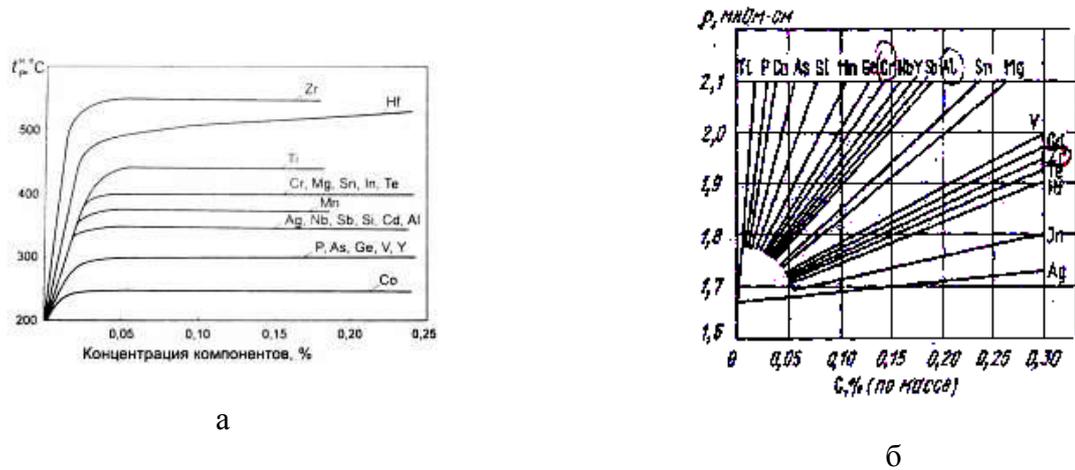


Рисунок 1.2 – Влияние примесей и легирующих элементов на: а – температуру начала рекристаллизации меди (исходная деформация 40%), б – удельное электросопротивление меди высокой чистоты

Номенклатура сплавов меди с твердорастворным упрочнением ограничена, поскольку при образовании ТР сопротивление материала растет. Увеличение удельного сопротивления происходит за счет искажения и рассеивания электрического поля решетки металла на атомах примеси, что приводит к дополнительному сопротивлению для движения электронов. На рисунке 1.2б приведена зависимость удельного электросопротивления от количества легирующих элементов по массе. Разница интенсивности увеличения удельного электросопротивления обуславливается химическим взаимодействием легирующих элементов с медной матрицей.

Согласно правилу Матиссена-Флеминга [25] электрическое сопротивление ( $\rho$ , Ом·м) слабо концентрированного твердого раствора, когда влиянием примеси на фоновый спектр растворителя можно пренебречь, подчиняется уравнению:

$$\rho = \rho_0 + \rho' \quad (1)$$

где  $\rho_0$  – удельное электросопротивление основного компонента, зависящее от температуры, Ом·м;

$\rho'$  – остаточное электросопротивление, не зависящее от температуры, обусловленное наличием примесных атомов и пропорциональное концентрации примеси  $C_{np}$ , %:

$$\rho' = \Delta\rho \cdot C_{np} \quad (2)$$

где  $\Delta\rho$  – соответствует приросту электросопротивления на 1 ат.% примеси, Ом·м.

Для определения допустимых концентраций добавок при микролегировании можно использовать также графические концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов меди при 20 °С.

## 1.2. Дисперсионно-упрочняемые медные сплавы

По сравнению с твердорастворным упрочнением дисперсионное упрочнение меди более предпочтительно. При дисперсионном упрочнении практически не происходит искажения кристаллической решетки меди за счет того, что легирующие элементы находятся не в матрице материала, а формируют дисперсные частицы. В результате формируется относительно чистая медная матрица и частицы второй фазы [26].

Принципы легирования жаропрочных сплавов на медной основе с высокой тепло- и электропроводностью включают следующие требования к легирующим элементам [11, 20]:

- 1) они не должны резко понижать солидус сплава;
- 2) должны существенно повышать температуру начала рекристаллизации меди;

3) иметь невысокую, уменьшающуюся с понижением температуры растворимость в твердой меди.

Из легирующих элементов, не слишком увеличивающих электросопротивление меди и слабо снижающих температуру солидуса, особое место отводится хрому. Добавка 1 %Cr повышает твердость меди в 2,5 раза, при этом электропроводность понижается на 20–30 % [24].

Согласно работам [27-29] максимальная растворимость хрома в меди составляет 0,73 масс.% (0,89 ат.%) при 1076°C. При 400°C растворимость составляет 0,02 масс.% (0,031 ат.%).

На рисунке 1.3 изображена диаграмма равновесного состояния системы Cu-Cr. Видно, что в системе существуют  $\alpha$ -ТР на основе меди и ТР на основе хрома. Авторы [10] сделали вывод о том, что поскольку растворимость хрома в меди мала, то ТР на основе хрома должен содержать в основном только хром, то есть должна существовать чисто хромовая фаза. Однако в работах последних лет, в которых анализируется распад  $\alpha$ -ТР на основе меди, не обнаруживается чисто хромовая фаза даже при отжиге в течение 10 часов.

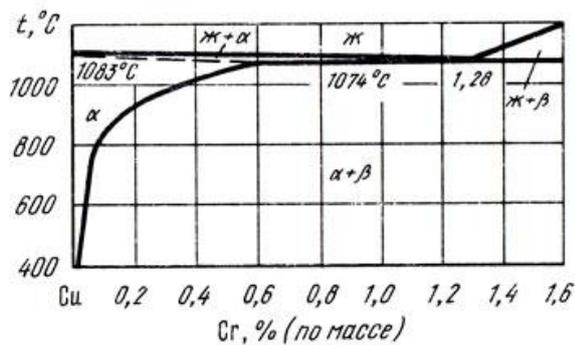


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния Cu–Cr.

Хромовые бронзы после высокотемпературной закалки обычно подвергают старению. Старение приводит к распаду сформированного при закалке ТР. В большинстве случаев распад ТР происходит постепенно с последовательным образованием переходных структур когерентных исходной матрице материала. В [11] утверждается, что уже на ранней стадии распада  $\alpha$ -ТР сразу образуется хромовая фаза с объемно-центрированной кристаллической решеткой (ОЦК). Частицы имеют стержневидную форму и размеры порядка 16 нм. При этом выполняется ориентационное соотношение

Курдюмова–Закса [24,30-32]:  $\{111\}_{\text{ГЦК}} \parallel \{110\}_{\text{ОЦК}}$  и  $\langle 110 \rangle_{\text{ГЦК}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{ОЦК}}$ . При последующем длительном старении это соотношение сохраняется [33].

В 2000 году группа ученых под руководством Фудзии [34], используя просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения как дополнение к обычному просвечивающему электронному микроскопу (ПЭМ), вновь изучила ориентационные соотношения на примере сплава Cu-0,2Cr. Образцы подвергались отжигу при 500°C в течение 4, 24 и 192 часов.

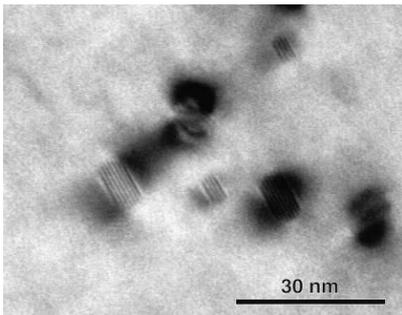


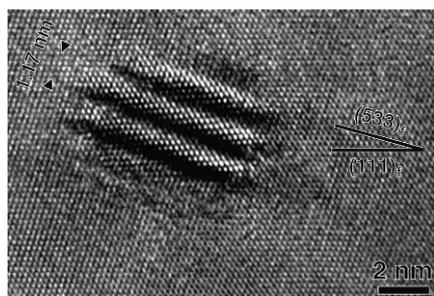
Рисунок 1.4 – ПЭМ, Муаров контраст от частицы Cr

В образцах после отжига в течение четырех часов наряду с частицами хрома, имеющими ГЦК решетку, авторы обнаружили частицы, имеющие другой Муаров контраст (рисунок 1.4). Частица с ГЦК структурой, находящаяся в ГЦК матрице, должна иметь расстояние между линиями Муара 20 нм и наклон 90° к (002). Обнаруженные частицы имели расстояние между полосами 0,81 нм и угол наклона полос 40° к плоскости (002). На основании этого наблюдения авторы приходят к выводу, что наблюдаемые частицы хрома не имеют ГЦК решетку.

Для более детального изучения наблюдаемых в ПЭМ контрастов, авторы использовали ПЭМ высокого разрешения. В образцах после отжига в течение 4 часов наблюдались два типа частиц (рисунки 1.5 а, б). Линии Муара в обоих случаях почти параллельны плоскости (533)<sub>f</sub> и составляют примерно 15° к плоскости (111). В первом случае расстояние между полосами составило 1,17 нм, во втором – 0,62 нм. Наличие отражения от частицы хрома в плоскости (533)<sub>f</sub> говорит о том, что частица имеет ОЦК решетку.

Проанализировав электронограммы, снятые с наблюдаемых частиц (рисунок 1.5 в, г), авторы предположили, что хромовые частицы имеют ОЦК решетку и ориентационные соотношения Нишиямы-Вассермана и Курдюмова-Закса. Для проверки полученных экспериментальных данных были рассчитаны расстояния

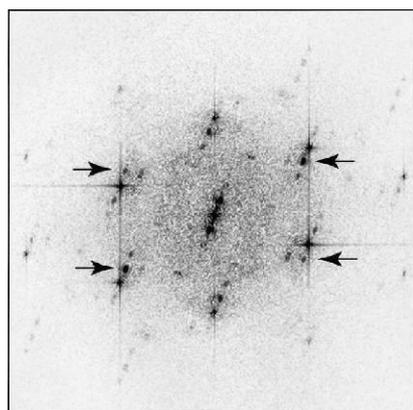
между линиями Муара и углы наклона для различных параллельных плоскостей при выполнении данных ориентационных соотношений. Расчетные и экспериментальные данные показали хорошую корреляцию. В первом случае наблюдается ориентационное соотношение Курдюмова-Закса (рисунок 1.5 в), во втором – Нишиямы-Вассермана (рисунок 1.5 г).



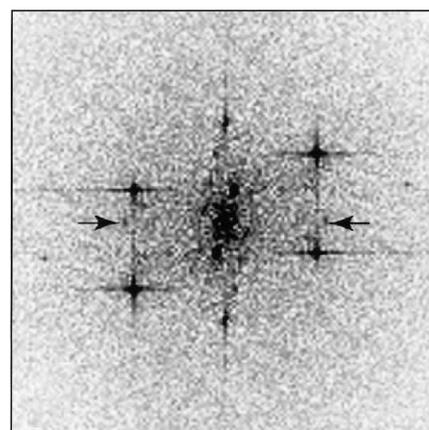
а



б



в



г

Рисунок 1.5 – ПЭМ высокого разрешения хромовых частиц: а, в – соответственно, электронное изображение и электронограмма первого типа частиц, б, г – соответственно, электронное изображение и электронограмма второго типа частиц. Стрелками указаны рефлекссы, принадлежащие хромовой частице

Еще одним важным легирующим элементом для меди является цирконий. Если хром при малых добавках значительно повышает прочность меди, то

цирконий значительно увеличивает температуру начала рекристаллизации и активизирует ползучесть при повышенных температурах. При этом цирконий, как и хром, незначительно снижает электропроводность. При добавлении хрома до 0,9% электропроводность составляет 80 % IACS [11].

Максимальная растворимость циркония в меди составляет 0,15 масс. % (0,105 ат. %) при температуре 967 °С, а минимальная – 0,01 масс. % (0,007 ат. %) при 600°С. На рисунке 1.6 показана доработанная фазовая диаграмма состояний системы Cu-Zr. Цирконий может образовывать две конгруэнтно плавящиеся фазы  $\text{Cu}_3\text{Zr}$  и  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ . Из  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  по перитектической реакции  $\text{L} + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} \leftrightarrow \text{Cu}_5\text{Zr}$  образуется интерметаллидная фаза  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  со сложной кубической решеткой типа  $\text{Be}_5\text{Au}$  с пространственной группой  $F43m$  [27, 28]. Эта фаза является дисперсионно-упрочняющей.

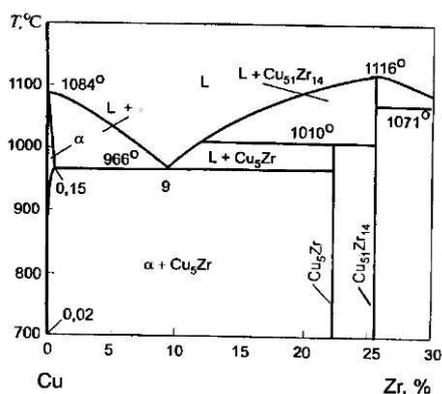


Рисунок 1.6 –  
Диаграмма состояния Cu–Zr

меньше индивидуального эффекта.

**Сплавы системы Cu-Cr-Zr.** Легирование хромовой бронзы цирконием, согласно работам [27, 28], не приводит к появлению третьей фазы. На рисунке 1.7 изображен изотермический разрез диаграммы состояния системы Cu-Cr-Zr. В сплавах наблюдается  $\alpha$ -ТР на основе меди, две двухфазные области  $\alpha + \text{Cr}$  и  $\alpha + \text{Cu}_5\text{Zr}$  и трехфазная область  $\alpha + \text{Cr} + \text{Cu}_5\text{Zr}$ . В медном углу тройной системы имеет место четырехфазное эвтектическое равновесие  $\text{L} \leftrightarrow \alpha + \text{Cr} + \text{Cu}_5\text{Zr}$  при температуре 963 °С [35, 36].

Для того, чтобы объединить в одном сплаве эффект упрочнения, который дает легирование меди хромом, и эффект повышения температуры начала рекристаллизации, были разработаны хромовые бронзы, легированные цирконием. Особенностью таких многокомпонентных систем является то, что можно подобрать такое сочетание легирующих элементов, что их совокупное негативное влияние на электропроводность будет

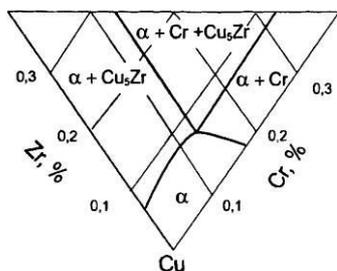


Рисунок 1.7 – Изотермический разрез диаграммы состояния системы Cu–Cr–Zr

обладают лучшим сочетанием эксплуатационных свойств, по сравнению со сплавами, содержащими больший процент циркония. На рисунке 1.8 показано изменение предела прочности от содержания в тройном сплаве циркония. Сплавы были подвергнуты закалке с 900°C, холодной деформации в 745% и старению при 475°C в течение 1 часа. Наибольшим пределом прочности обладает сплав, содержащий 0,3% хрома и 0,1% циркония.

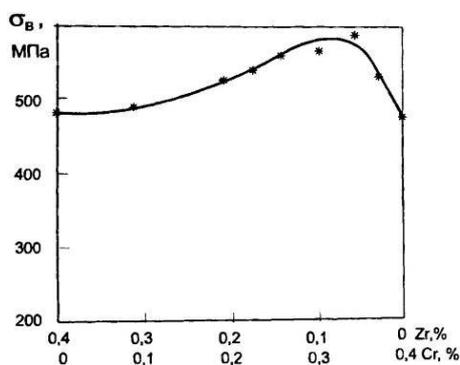


Рисунок 1.8 – Зависимость предела прочности от содержания циркония и хрома в сплавах системы Cu–Cr–Zr

Изучение хромоциркониевых бронз началось с постепенного увеличения количества добавляемого в хромовую бронзу циркония. Оказалось [19, 37], что хромоциркониевые бронзы с содержанием циркония около 0,1 % обладают лучшим сочетанием эксплуатационных свойств, по сравнению со сплавами, содержащими больший процент циркония. На рисунке 1.8 показано изменение предела прочности от содержания в тройном сплаве циркония.

Сравнительные исследования двойной (Cu-0,4 Cr) и тройной (Cu-0,33Cr-0,07Zr) бронз после закалки с 960 °C и старения от 500 до 700 °C показали, что в обоих сплавах выделяются стержневидные частицы хромовой фазы [38, 39]. Оси стержней хромовой фазы ориентированы вдоль направления [110] матрицы. Ориентационное соотношение между частицами хромовой фазы и матрицей в двойном и тройном сплавах одинаково и соответствует соотношению Курдюмова-Закса [40].

Эти данные свидетельствуют о том, что введение в хромовую бронзу 0,07 % Zr не приводит к образованию новых упрочняющих фаз при старении. Однако цирконий существенно изменяет дисперсность частиц хромовой фазы, выделяющихся при старении. Особенно велико различие в размерах частиц после

закалки с 950 °С и последующего часового высокотемпературного старения при 650 и 750 °С. Для двойного сплава средний размер частиц хрома составляет 57 и 342 нм, а для тройного – 35 и 217 нм, соответственно [20]. Меньший размер выделившихся частиц в тройном сплаве обусловлен тем, что цирконий, находящийся в твердом растворе, замедляет диффузию атомов хрома через медную матрицу, с которой связано зарождение и рост частиц второй фазы. Ответственным за такое замедление диффузии можно принять механизм образования устойчивых комплексов вакансия-атом циркония, в результате чего уменьшается число подвижных вакансий, принимающих участие в транспортировке атомов хрома [11, 22-24]. Следствием этого является увеличение количества частиц упрочняющей фазы, уменьшение расстояния между ними и происходит дополнительное упрочнение. Поэтому тройные сплавы Cu-Cr-Zr упрочняются значительно сильнее, чем двойные хромовые бронзы.

Зарубежные ученые в последние 20 лет уделяют большое внимание изучению сплавов системы Cu-Cr-Zr [34, 41-54]. Более подробно изучаются фазовая диаграмма, распад ТР, ориентационные соотношения между частицами легирующих элементов и их состав на различных этапах распада твердого раствора. В своих исследованиях ученые используют современные методы исследования структуры объемных металлических материалов, такие как ПЭМ высокого разрешения, атомную томографию (АТ), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭРС). А так же современные аналитические подходы, в частности, метод CALPHAD.

Используя опыт авторов работы [34], И.С. Батр с коллегами [41, 42] провели исследования последовательного распада ТР в сплавах системы Cu-Cr-Zr и анализ ориентационных соотношений между частицами легирующих элементов и медной матрицы. Было установлено, что последовательность распада сплавов системы Cu-Cr-Zr происходит по следующей схеме: пересыщенный твердый раствор – кластеры с обогащенным твердым раствором – метастабильная ГЦК фаза – упорядоченные ОЦК частицы. На ранних стадиях образования частиц

ориентационное соотношение между частицами и матрицей соответствовало соотношению Нишияма-Вассермана. По мере роста частиц решетка выделений перестраивается, и формируется ориентационное соотношение Курдюмова-Закса.

К.Дж. Чжэн с соавторами [45, 46] изучали фазовые равновесия диаграммы Cu-Cr-Zr с использованием так называемого метода расчета фазовой диаграммы – CALPHAD. Данный метод основан на термодинамической модели с использованием энергии Гиббса для каждой фазы системы. Свои расчеты авторы сравнивали с экспериментальными данными, полученными в работе [49]. Согласно расчетам химический состав первичной фазы должен соответствовать Cr и  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ , однако расчеты не подтвердили наличие фазы  $\text{Cr}_2\text{Zr}$ . Дальнейшие экспериментальные исследования различных авторов [50, 51, 53, 54] показали аналогичные результаты – авторы не наблюдают фазу  $\text{Cr}_2\text{Zr}$ .

Х. Саваж в своей работе [52] ставит задачу определения формы, размера и химического состава частиц вторых фаз в сплаве Cu-1Cr-0,1Zr (мас.%). Для исследования используется комбинация методов ПЭМ и АТ. Исследуемые образцы подвергались предварительному отжигу при 1050 °С в течение 1 часа, затем следовал отжиг при 430°С в течение 5 и 10 часов. Авторы наблюдали три типа частиц, различающихся по форме: сферические, эллипсоидные и пластинчатые. На рисунке 1.9 приведены гистограммы распределения частиц различной морфологии по размерам для образцов после 5 часов (рисунок 1.9 а) и 10 часов (рисунок 1.9 б) отжига, а так же концентрационные профили этих частиц (рисунок 1.9 в). Сферические частицы на половину состоят из меди, в эллипсоидных частицах доля меди составляет 20 %, а в пластинчатых – 10 %. С увеличением времени отжига доля сферических частиц снижается с 26 до 6 %, а доля пластинчатых частиц наоборот увеличивается с 37 до 64 %. Авторы предполагают, что различия в морфологии частиц связаны с их кристаллографической структурой (ГЦК или ОЦК) и/или ориентационным соотношением (Нишияма-Вассермана или Курдюмова-Закса).

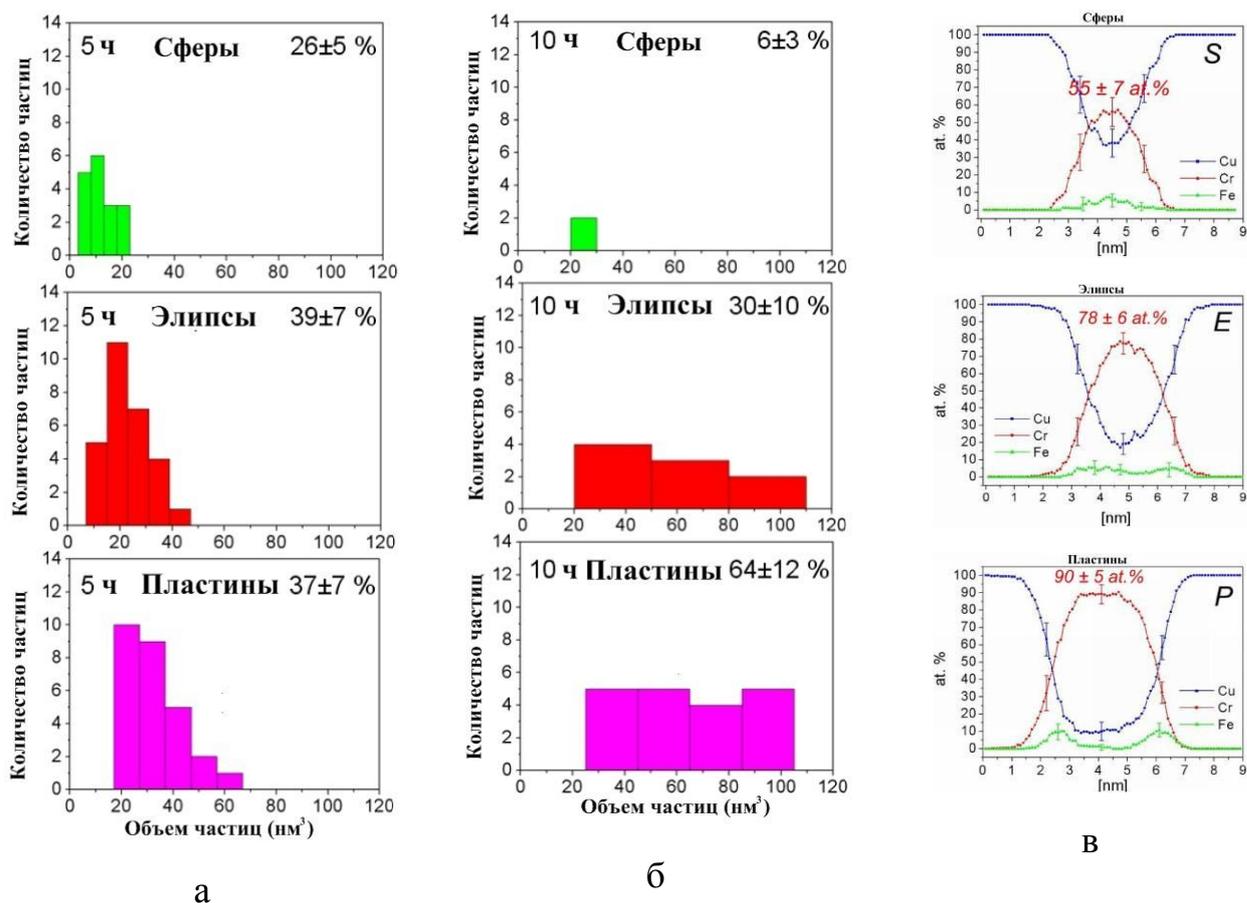


Рисунок 1.9 – Гистограммы распределения по размерам (а, б) и концентрационные профили (в) для частиц различной морфологии

Учитывая результаты работ [41, 42], авторы пришли к выводу, что в начале зарождаются сферические частицы, имеющие ГЦК решетку. Рост этих частиц происходит по направлению  $(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$  и частицы приобретают эллипсоидную форму. Так же происходит постепенная трансформация решетки из ГЦК в ОЦК с ориентационным соотношением Нишияма-Вассермана. Образование пластинчатых частиц с ОЦК решеткой и ориентационным соотношением Курдюмова-Закса происходит за счет дальнейшего роста эллипсоидных частиц с ОЦК решеткой и ориентационным соотношением Нишияма-Вассермана.

Ли Хуанг [53, 54] уделил особое внимание изучению интерметаллидных фаз, содержащих цирконий, на примере сплавов  $\text{Cu-0,45Cr-0,16Zr}$  и  $\text{Cu-1,06Cr-0,14Zr}$ .

Образцы подвергали закалке из раствора, прокатке до 80% и старению при 475 °С в течение от двух до трех часов. В обоих сплавах наблюдали интерметаллиды  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ . Ориентационное соотношение между  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  и медной матрицей соответствует  $[200] \text{ Cu} // [422] \text{ Cu}_5\text{Zr}$ , интерметаллиды  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  и  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  были когерентны медной матрице. Вид наблюдаемых интерметаллидов авторы связывают с локальным содержанием циркония.

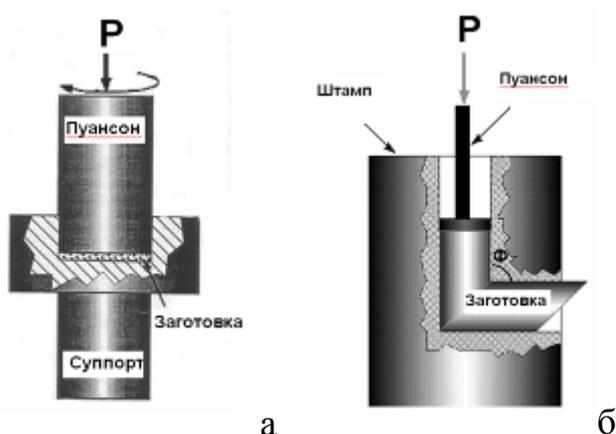
Подводя общий итог, можно сказать, что в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr наблюдаются частицы различные по размеру, форме, составу с различной степенью когерентности и влиянию на физические свойства сплава. В таких сплавах следует ожидать наличие хромосодержащих частиц различного состава, начиная от 50% содержания хрома и до практически чистых хромовых частиц с содержанием меди менее 10%. Хромовые частицы в зависимости от размера будут либо полностью когерентны медной матрице, либо частично когерентны с различными ориентационными соотношениями (Нишияма-Вассермана и Курдюмова-Закса). Циркониевые частицы в основном образуют интерметаллиды  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ , которые либо частично, либо полностью когерентны медной матрице.

### 1.3 Наноструктурные материалы. Способы их получения

К настоящему времени разработано несколько методов получения объемных металлических наноструктурных материалов [1, 2, 55-58]. Большинство из них включает компактирование порошков, которые однако получают разными способами [55-58]. Некоторые из этих методов были успешно использованы для создания объемных наноструктурных материалов и прежде всего газовая конденсация с последующим компактированием и обработка порошков в шаровой мельнице с последующей консолидацией. Однако эти методы имеют свои достаточно серьезные недостатки. При

компактировании порошков в материале наблюдается остаточная пористость, при обработке в шаровой мельнице происходит загрязнение порошка продуктами износа мельничных шаров.

Другой путь получения объемных нанооструктурных или ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов – это пластическая деформация объемных литых металлических материалов [1, 2]. В основе данного метода лежит формирование посредством сверхбольших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением (ИПДК) (рисунок 1.10 а), прокатка,



всесторонняя ковка, РКУП (рисунок 1.10 б). Суть всех этих методов заключается в многократном сдвиге в объеме материала. Разные методы увеличивают за один цикл степень деформации по-разному. Варьируя режимы деформации и количество циклов можно создать в материале структуру с суммарной логарифмической деформацией

Рисунок 1.10 – Схемы ИПД: а – схема ИПДК; б – схема РКУП

**Равноканальное угловое прессование.** Способ РКУП, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан для того, чтобы подвергать материалы пластическим деформациям без изменения поперечного сечения образцов, что создает возможность для их повторного деформирования [59, 60]. Принципиально РКУП осуществляется путем выдавливания образца через два канала одинакового поперечного сечения, совмещенных под различными углами. В основном используются углы в  $90^\circ$  и  $120^\circ$ .

В большинстве случаев осуществляют несколько циклов РКУП. В этом случае суммарную деформацию, которую испытывает образец, можно рассчитать по формуле [60-62]:

$$N \frac{P}{\sigma_T} = \varepsilon_N = N \cdot \left[ \frac{2 \cdot \operatorname{ctg}\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) + \psi \cdot \operatorname{cosec}\left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right] \quad (3)$$

где  $P$  – приложенное давление, МПа;

$\sigma_T$  – напряжение течения деформируемого материала, МПа;

$\psi$  – внешний угол, град.;

$\phi$  – внутренний угол, град.;

$N$  – число циклов РКУП.

Наряду с изменением угла сопряжения каналов при РКУП и различным числом циклов так же используют различные сочетания ориентации образца [63-66]. Существует три основных маршрута. Маршрут А – ориентация образца не меняется, маршрут В – после каждого цикла образец поворачивают на угол  $90^\circ$ , маршрут С – образец поворачивают на  $180^\circ$  (рисунок 1.11). Позже маршрут В разделили на  $V_a$  – поворот осуществляется по переменному сначала по часовой стрелке потом против,  $V_c$  – поворот только по часовой стрелке.

Формирование УМЗ структуры происходит за счет изменения направления сдвиговой деформации относительно зерна металла в следствие многоцикличности процесса РКУП. При каждом цикле РКУП формируются деформационные полосы параллельные направлению сдвиговой деформации в очаге деформирования [67], которые приводят к фрагментированию структуры за счет пересечения ранее образованных полос [68,69]. Применение маршрута А приводит к вытягиванию ячеек по направлению сдвиговой деформации. При РКУП по маршруту С каждый четный цикл приводит к образованию сферической ячейки. Наиболее предпочтительно использовать маршрут  $V_a$  или

В<sub>с</sub>. Данные маршруты позволяют за меньшее число циклов сформировать фрагментированную структуру с равноосными фрагментами [70, 71]

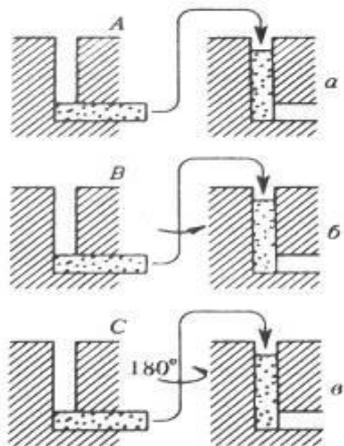


Рисунок 1.11 – Варианты РКУП: а – маршрут А, б – маршрут В, в – маршрут С  
некоторая вытянутость фрагментов вдоль последнего направления сдвига, то наиболее предпочтительно во всех экспериментах проводить РКУП по маршруту В<sub>с</sub>.

Для исследования фазовых превращений в настоящей работе целесообразно было получить максимально равномерную УМЗ структуру с равноосными фрагментами – структуру, в которой бы отсутствовала какая-либо анизотропность как структуры, так и, как следствие, свойств материала. Учитывая тот факт, что после последнего цикла РКУП при любом маршруте прессования будет наблюдаться в продольном сечении

#### 1.4 Структурные особенности наноструктурных материалов

Большое внимание в научной литературе, касающейся физики прочности и пластичности, уделяется изучению эволюции микроструктуры металлов и сплавов в процессе пластического течения.

В последнее время в дополнение к традиционным представлениям теории дислокаций введены новые понятия о разных структурных уровнях деформации, дефектов нового уровня – дисклинациях, мезодефектах, структурно-неустойчивых состояниях, диссипативных структурах [72-76]. Новые представления были введены благодаря исследованиям закономерностей эволюции дефектной структуры при пластической деформации моно- и поликристаллов [1, 2, 77-82].

Особый интерес представляют материалы с УМЗ и нанокристаллической (НК) структурой, полученные методами ИПД [1, 2]. Металлы и сплавы с УМЗ и НК структурами обладают улучшенными функциональными свойствами, позволяющими существенно расширить области применения данных материалов [83-92]. В работе [83] приведены результаты изучения изменения прочности при растяжении для алюминия и низколегированного железа. Показано, что уменьшение размера зерна для обоих материалов приводит к увеличению предела прочности и уменьшению пластичности (рисунок 1.12). Те же закономерности наблюдаются и для других материалов [1, 2, 84, 85].

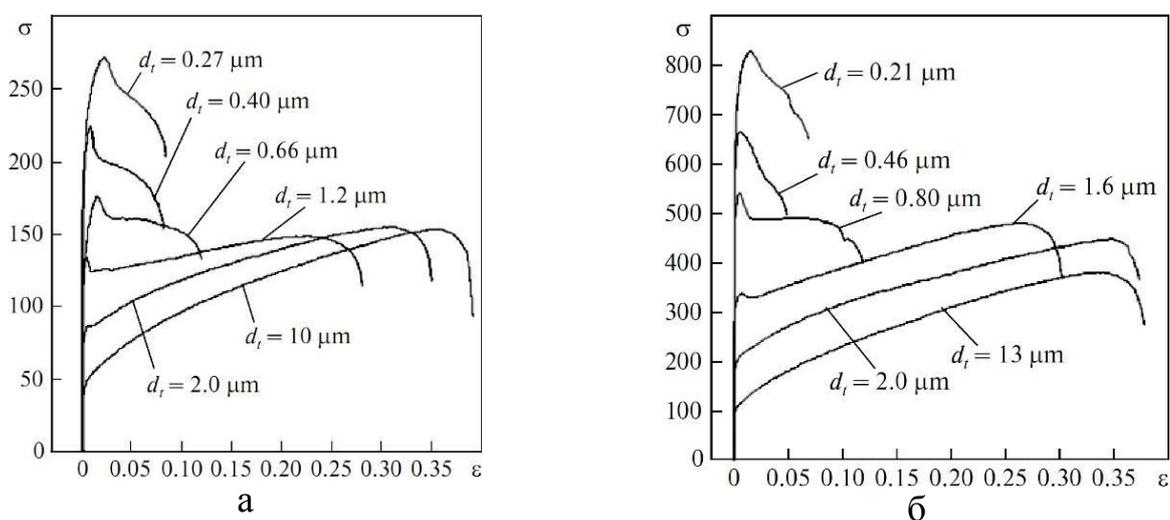


Рисунок 1.12 – Диаграммы растяжения в зависимости от среднего размера структурных составляющих: а – для технического алюминия, б – малолегированного железа

В работах Добаткина С.В. с коллегами представлены результаты изучения трех сплавов, отличающихся содержанием хрома: Cu-0,75Cr, Cu-9,85Cr, Cu-27Cr [88, 89]. Исследовалось влияние состава сплава, предварительной термообработки до этапа деформирования с применением ИПДК (пять оборотов) на микротвердость, удельное электросопротивление и термическую стабильность УМЗ образцов. ИПДК приводит к формированию УМЗ структуры с размером структурных составляющих в 209, 143 и 40 нм соответственно для сплавов Cu-0,75Cr, Cu-9,85Cr, Cu-27Cr. При этом плотность дислокаций растет с 38 до

$163 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Установлено, что с увеличением количества хрома в сплаве происходит увеличение микротвердости на всех этапах обработки до максимального значения в 2700 МПа после пост-деформационного отжига сплава Cu-27Cr. Пост-деформационный отжиг приводит к восстановлению электропроводности во всех сплавах до значения, измеренного перед применением ИПДК. Наибольшую термическую стабильность вплоть до температуры в 500 °С демонстрируют сплавы Cu-9,85Cr, Cu-27Cr.

В работе [90] исследовалось влияние различных маршрутов РКУП на структуру и свойства сплава Cu-0,8Cr-0,08Zr. РКУП проводил со скоростью 2,5 мм/с по маршрутам А, Е (порядком вращения образца  $180^\circ - 90^\circ - 180^\circ$ ) и Вс и количеством циклов равным восьми. Структура сплава после всех режимов обработки ультрамелкозернистая с размером структурных составляющих около 250 нм для маршрута А, 200 нм для Вс и 300 нм для маршрута Е. Максимальное упрочнение достигается в образцах, обработанных по маршруту Вс. Исследование температуры и времени пост-деформационного отжига показало наибольший прирост прочности (предел прочности в 688 МПа) во время отжига при 450 °С в течение 30 минут. При этом электропроводность составила 71% от электропроводности чистой меди. Максимальное значение электропроводности (74%) достигается при отжиге в течение 240 минут за счет процессов возврата структуры.

Виноградов А.Ю. с соавторами [91] изучали структуру и свойства сплава Cu-0,44Cr-0,2Zr после РКУП с числом циклов до 12 по маршруту Вс и последующим пост-деформационным отжигом. Определялись оптимальные режимы пост-деформационного отжига, позволяющие получить максимально упрочненные состояния с высокой циклической усталостью, термической стабильностью и максимальной электропроводностью. Наилучшее сочетание микротвердости и электропроводности достигается в образцах после 8 и 12 циклов РКУП и пост-деформационном отжиге в течение 1 часа при 425 °С. Изучение тонкой структуры образцов после восьми и двенадцати циклов РКУП показало, что в материале

сформирована УМЗ структура с большой плотностью дислокаций и средним размером структурных составляющих  $160\pm 40$  нм. Пост-деформационный отжиг не привел к значительному росту зерна и падению плотности дислокаций. Стабилизацию структуры при пост-деформационном отжиге авторы связывают с термостимулированным распадом ТР и выделением частиц вторых фаз преимущественно по границам зерен или в непосредственной близости от них. Показано, что уменьшение амплитуды напряжения в процессе усталостных испытаний состояния после пост-деформационного отжига следует отнести к перерезанию упрочняющих частиц дислокациями и частичное растворение частиц.

Другая работа Виноградова А.Ю. с соавторами [92] посвящена изучению анизотропии механических и усталостных свойств, а так же сопротивления разрушению при обработке РКУП сплава Cu-0,8Cr-0,05Zr. РКУП проводилось по маршруту Вc. В результате сформировалась однородная структура со средним размером структурных составляющих  $160\pm 40$  нм. При этом наблюдаются частицы вторых фаз с размерами 4 нм. Установлено, что поведение усталостной трещины не зависит от ориентации образца, что доказывает возможность создания при РКУП структуры с изотропными свойствами. При этом сопротивление распространению трещины значительно меньше, чем в образцах после традиционной обработки. Авторы предполагают, что причиной может служить распространение трещины в УМЗ материале по неравновесным границам, образованным в ходе РКУП.

В основе измельчения структуры металлических материалов при ИПД, как и при менее интенсивных деформациях, лежат процессы деформационной фрагментации кристаллической структуры. Изучение физической природы и механизмов образования разориентированных структур деформационного происхождения является одной из актуальных задач современного материаловедения.

Недавно были опубликованы результаты подобных исследований

применительно к модельному соединению листовых заготовок технической чистой меди [93, 94]. В этих работах была предпринята попытка выявить картину иерархического соподчинения процессов пластической деформации, развивающихся на микро-, мезо- и макроструктурных масштабных уровнях, а также учесть влияние величины деформации  $\epsilon$ , скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  и степени пространственной неоднородности пластической деформации на особенности формирования структур деформационного происхождения при сварке взрывом. Для этого методами оптической, просвечивающей и EBSD-микроскопии исследовали структуры деформационного происхождения на участках, расположенных на разном удалении от поверхности контакта сваренных листов. Изучаемый в данной работе случай является уникальным в том, что здесь на одном и том же образце можно проследить все степени деформации одновременно. Несмотря на большую экспериментальную работу, выполненную авторами работ [93, 94], вопрос о полной картине, описывающей взаимосвязь всех структурных уровней формирования фрагментированной структуры, остается нерешенным.

В настоящее время в целом достигнуто некоторое понимание процессов, лежащих в основе этого явления деформационной фрагментации [72, 73]. На стадии развитой пластической деформации развитие коллективных мод движения в ансамбле сильно взаимодействующих дислокаций приводит к возникновению специфических неоднородных распределений плотности дислокаций. Они получили название мезодефектов. Именно эволюция мезодефектов при пластической деформации контролирует процессы фрагментации, т.е. процессы образования структурных дефектов ротационного типа, приводящих к измельчению зеренной структуры материала. Наиболее типичными дефектами такого рода оказались оборванные дислокационные границы, которые возникают и развиваются в неравновесных условиях непосредственно в ходе пластической деформации материала [73]. Их кристаллографический анализ позволил показать, что субграницы обладают свойствами частичных дисклинаций, а образование субграниц в поликристаллах происходит со стыков и изломов границ зерен, где

формируются при пластической деформации особые мезодефекты – стыковые дисклинации [73, 75]. Таким образом, проблема описания процессов зарождения и роста оборванных границ оказалась тесно связанной с задачей возникновения и распространения частичных дисклинаций в деформируемом кристалле. В соответствии с этим были предложены дисклинационные модели оборванных субграниц, которые в целом хорошо отражали характер экспериментальных данных [74].

Данные были дополнены работами, посвященными эволюции механизмов зарождения субграниц и их устойчивости, выполненными в рамках представлений неравновесной статистической физики [93-98]. В основе лежат представления о том, что в равновесных, статических условиях оборванные дислокационные границы не наблюдаются. Они формируются в резко неравновесных условиях, в открытых термодинамических системах, каковыми являются кристаллы на стадии развитой пластической деформации. В этой ситуации для выявления эффектов самосогласованной динамики была рассмотрена эволюция ансамбля прямолинейных дислокаций в определенном классе физически обоснованных и решаемых задач.

В работах [72, 99], а позже в обзорах [100, 101] был приведен обширный экспериментальный материал, который со всей очевидностью демонстрирует, что фрагментацию следует рассматривать не как некий частный случай, наблюдаемый для одного специфического материала или условия нагружения, а как вполне закономерную для широкого класса пластически деформируемых кристаллических тел стадию эволюции дефектных структур деформационного происхождения. Данная закономерность проявляется в том, что в широком диапазоне технологических приемов и температурно-скоростных режимов нагружения ( $T \leq T_m$ ;  $10^{-3} \text{ s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 10^0 \text{ s}^{-1}$ ) изначально однородно ориентированные зерна поликристаллов и даже монокристаллы разбиваются (дробятся, фрагментируются) на множество субмикроскопических областей (фрагментов), у которых поперечные размеры на порядок превышают типичные для ячеистых структур значения. Недавно было показано, что фрагментация

проявляется и при экстремально высоких скоростях пластической деформации (на шесть порядков (!) превышающих скорости типичные для обработки металлов давлением) [93, 94, 102].

Важным отличительным признаком фрагментации служит и то, что по мере увеличения степени деформации  $\varepsilon$  поперечные размеры фрагментов меняются слабо, а углы разориентировки, напротив, монотонно нарастают. Для качественного описания процесса фрагментации используется распределение фрагментов по разориентировкам в трех основных интервалах:

- 1) в интервале малоугловых разориентировок ( $1^\circ \leq \theta \leq 3^\circ$ ),
- 2) в интервале среднеугловых разориентировок ( $3^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$ ),
- 3) в интервале большеугловых разориентировок ( $15^\circ \leq \theta \leq \theta_{cr}^{max}$ ).

Развивая свою идею, авторы работ [95, 96] представили аналитический обзор [103] существующих представлений о механизмах формирования фрагментированных структур в условиях интенсивной пластической деформации кристаллических твердых тел. В работе предложено рассмотреть 5 основных механизмов формирования границ деформационного происхождения посредством фрагментации, в том числе

- 1) классическую фрагментацию объема кристаллитов,
- 2) фрагментацию исходных границ двойников отжига,
- 3) фрагментацию исходных специальных границ,
- 4) фрагментацию исходных большеугловых границ общего типа,
- 5) фрагментацию границ деформационных двойников.

К этому списку, по мнению авторов, необходимо добавить механизмы образования «ножевых» границ и границ зерен динамической рекристаллизации. Такие границы следует рассматривать особо, поскольку они появляются на заключительных стадиях пластической деформации и не подвергаются фрагментации.

Показано, что последовательный учет трансляционных и ротационных мод пластичности, развивающихся соответственно на микро- и мезоскопическом структурных уровнях, позволяет 1) правильно описывать морфологические

особенности эволюции фрагментированных структур, 2) предсказывать спектры разориентировок для различных механизмов фрагментации, 3) определять парциальный вклад каждого из них в случаях, когда фрагментацию ведут одновременно несколько различных механизмов деформационного измельчения. В работе предложен метод компьютерного моделирования спектров разориентировок деформационного происхождения, как новый метод изучения физической природы процессов структурообразования, пригодный для самых разных материалов, температурно-скоростных условий деформации и технологических схем нагружения.

### **1.5 Фазовые превращения в сплавах в условиях обработки методами интенсивной пластической деформации**

Первые работы по деформационно–индуцированному растворению дисперсных фаз опубликованы достаточно давно [104-106]. В статье [104] впервые было показано растворение метастабильной фазы  $\text{CuAl}_2$  при холодной деформации состаренного сплава Al-Cu. В дальнейшем были обнаружены подобные эффекты деформационного растворения интерметаллидов в более тугоплавких материалах.

Работы [10, 107] посвящены мессбауэровским, магнитометрическим и электронно–микроскопическим исследованиям деформационного растворения интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Холодной деформации прокаткой подвергались образцы, содержащие мелкие частицы фазы  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  размером примерно 5 нм в когерентной матрице с ГЦК решеткой или более крупные пластины  $\eta$ -фазы  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  толщиной около 50 нм с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой (ГПУ). Показано (рисунок 1.13), что имеется определенная критическая деформация  $\psi_{\text{кр}}$ , после которой наступает интенсивное деформационное растворение этих частиц. Интенсивность растворения при прокатке мелких

плотно расположенных частиц более высокая, чем достаточно редких и крупных кристаллов  $\eta$ -фазы, но в обоих случаях достигается практически полное растворение.

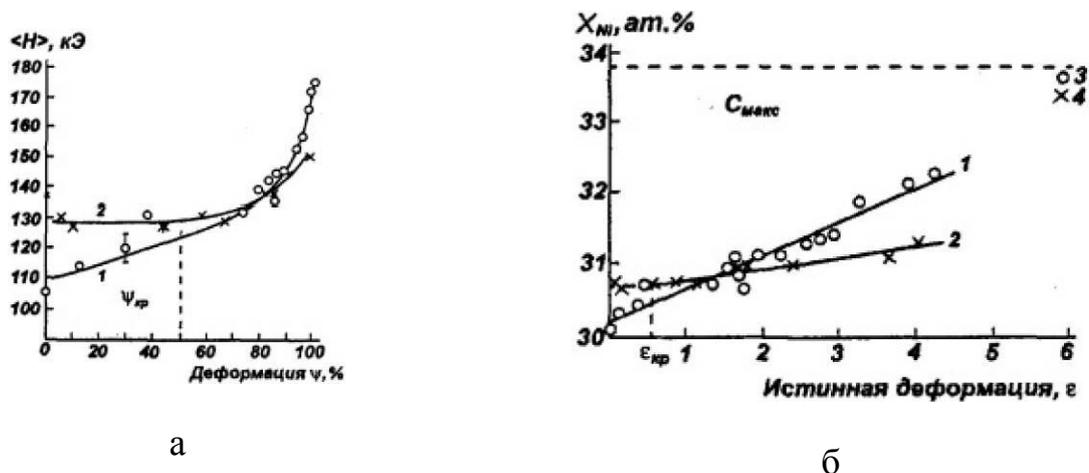


Рисунок 1.13 – Изменение среднего магнитного поля (а) и концентрации никеля (б) в аустенитной матрице стали Н35Т3 от степени холодной деформации прокаткой. 1 – образец с ГЦК решеткой; 2 – образец с ГПУ решеткой

В работе [108] в процессе холодной деформации наблюдалось перерезание группой дислокаций крупного включения  $Ni_3Ti$  размером примерно 100 нм. Несмотря на малую степень общей деформации (2%) в полосах скольжения локализовалась деформация до 30%. Из рисунка 1.14 видно, что дислокации не только механически перерезают частицу  $Ni_3Ti$ , но и выносят (по предположению автора [108]) атомы никеля и титана за пределы частицы (рисунок 1.14, показано стрелочками).

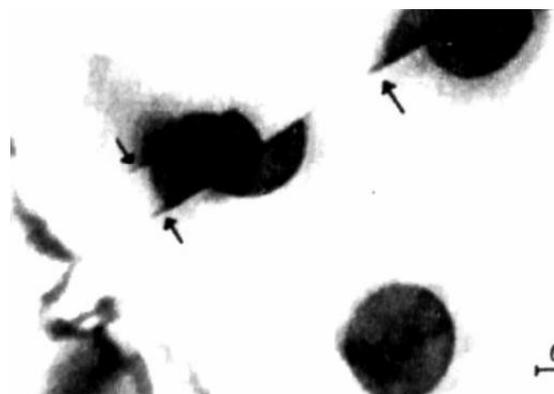


Рисунок 1.14 – Перерезание частиц  $Ni_3Ti$  при холодной деформации состаренного сплава Ni–19Cr–6Al

Анализ закономерностей деформационно–индуцированного растворения интерметаллидных фаз показал, что кинетика растворения и формирования фаз зависит от дисперсности структуры, температуры деформации, термодинамической

активности и сил связи атомов в частицах и матрицах металлов.

Так же наблюдается полное или частичное растворение соединений нитридов, карбидов, боридов, оксидов [109-128]. Элементы внедрения С, N, О обладают повышенной диффузионной подвижностью в металлических матрицах и формируют ковалентную и ионную связь, что является существенным фактором для механизмов деформационно-индуцированных фазовых превращений с образованием пересыщенных твердых растворов и вторичных чрезвычайно дисперсных карбидных, нитридных и оксидных фаз.

Авторы в работе [119] наблюдали растворение цементита при ИПДК углеродистой стали UIC 860V (Fe, 0,6–0,8%С, 0,8–1,3%Mn, 0,1–0,5%Si, 0,04% P(max), 0,04% S(max)). По сравнению с железной матрицей, твердость цементита значительно превосходит прочность железной матрицы (10-12 ГПа по сравнению с 1,5 ГПа в исходном состоянии и с 5 ГПа в нанокристаллическом), что порождает различия в деформировании каждой из фаз. Деформация такой системы может описываться в терминах сдвига, приложенного к вязкоупругому материалу, и материал ведет себя как жидкость под приложенным квазигидростатическим давлением, которое превышает ее предел текучести. Авторы считают, что возникающее трение при движении феррита вокруг пластин цементита может быть основным фактором растворения последнего.

В работе [126] представлены экспериментальные данные по созданию наноструктурированных сплавов железа с образованием пересыщенных твердых растворов. Анализ мессбауэровских спектров (рисунок 1.15) показал, что в ГЦК сплавах Fe-Ni и ОЦК сплаве У13 ИПДК приводит к распаду карбидов и образованию твердого раствора внедрения Fe-Ni(Me)-С в Fe-Ni сплавах и пересыщенных углеродом  $\alpha$ - и  $\gamma$ -ТР в сплаве У13. Эксперименты по растворению оксидов показали, что кинетика растворения оксидов зависит от способности металлов к окислению. Растворение гематита и магнетита в общем виде представлена схемой:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Me} \rightarrow \text{Fe}_{3-y}\text{O}_4 + \text{Fe}_{1-x}\text{O} + \text{Fe-O} + \text{Me-Fe} + \text{Me-Fe-O} + \alpha\text{-Fe-Me}$ , где Me – матрица металла.

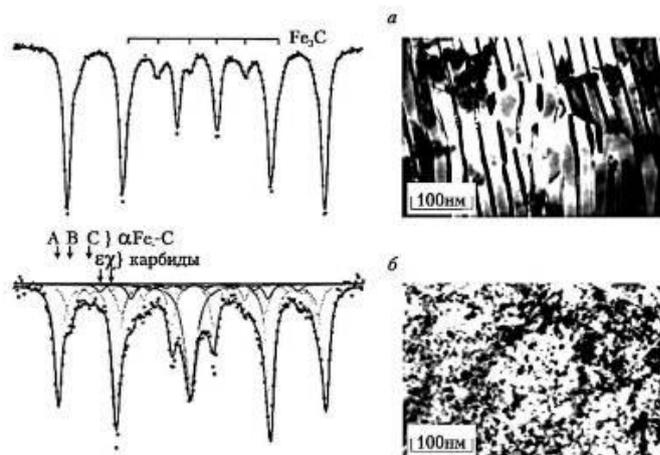


Рисунок 1.15– Мессбауэровские спектры и микроструктура стали У13: а – до ИПД, б – после ИПД

снижение кинетики растворения, что объясняется увеличением подготовительного периода деформации и дополнительных затрат энергии для измельчения крупных пластин  $Fe_3C$ .

Измерение микротвердости образцов стали У13, подвергнутых ИПДК, выявило их чрезвычайно интенсивное упрочнение [127]. При увеличении дисперсности структуры исходного перлита (от цементита с зернистой морфологией до тонкопластинчатого) повышается эффективность формирования пересыщенного  $\alpha$ -ТР и вторичных метастабильных карбидов. В результате достигается наибольшее упрочнение – до  $(11-12) \cdot 10^3$  МПа. Таким образом, в соответствии с данными метода ядерного гамма-резонанса основными механизмами деформационного упрочнения перлитной стали У13 являются примесный и дисперсионный.

В работе [128] Шабашова В.А. с соавторами было проведено азотирование сплава Х22 и нержавеющей стали Х19Н8. Затем при комнатной температуре сплавы подвергли ИПДК ( $\epsilon = 4,2$  для Х22;  $\epsilon = 7$ , для Х19Н8). В сплаве Х22 деформация приводит к возврату мессбауэровского спектра к исходному состоянию, то есть к появлению хрома в позициях замещения ОЦК-ТР. В сплаве Х19Н8 происходит фазовый переход  $\alpha \rightarrow \gamma$ , который сопровождается

Значительный объем возникающих в структуре ТРи вторичных карбидов (рисунок 1.15 б) свидетельствует об отсутствии углерода, который мог локализоваться в трещинах и несплошностях структуры деформации или образовать аморфную структуру Fe-C. Для перлита с зернистой морфологией цементита наблюдается заметное

деформационным растворением нитрида CrN. Динамическое растворение нитридов CrN происходит вследствие их дисперсности и развитых межфазных границ и металлических матриц.

На основании работ [112, 119, 127, 130] можно постулировать существенную роль границ зерен в процессах деформационно-индуцированного растворения дисперсных фаз в наноструктурных материалах. Экспериментально зафиксировано, что атомы внедрения могут находиться в твердом растворе в феррите [113, 114, 122], причем его концентрация может достигать нескольких атомных процентов, что невозможно в равновесных условиях.

В работе [131] представлены результаты наноструктурирования сплавов железа с развитием процессов деформационно-индуцированного растворения фаз внедрения и оксидов железа, а также формирования в металлических матрицах чрезвычайно дисперсных вторичных упрочняющих фаз.

При ИПД в ряде сплавов наблюдается механо-индуцированное атомное расслоение. Так в работе [132] описывается наблюдаемое при ИПД перераспределение никеля в ГЦК сплавах X12H30 и X12H40. Никель под действием приложенных напряжений из тела зерна перемещается на границы зерен и деформационных фрагментов, замещая железо. В результате образуются кластеры с повышенной температурой Кюри.

Расслоение так же наблюдается в сплавах  $Fe_{0,58}Cr_{0,12}Ni_{0,3}$  и  $Fe_{0,75}Cr_{0,125}Ni_{0,15}$ , которые были подвергнуты прокатке до степени относительной деформации 0,97 и 0,4. В работе [133] путем анализа ядерных гамма-резонансных спектров и удельной намагниченности установлено, что при ИПД происходит расслоение обоих сплавов. Причиной такого поведения является концентрационное перераспределение базовых компонент сплава, контролируемое диффузией. Установлено, что смена механизма деформации с дислокационного на зернограничное приводит к интенсификации расслоения.

Наряду с деформационно-индуцированным растворением при ИПД наблюдается термодинамически противоположное фазовое превращение – распад ТР [134-139].

В работе [134] исследовались образцы сплава Cu-4,9Co в состоянии ТР – тип 1, и в состоянии с полностью распавшимся ТР – тип 2. Следует отметить, что максимальная растворимость кобальта в меди составляет 8 масс. %, что говорит о возможности полного растворения кобальта в исследуемом сплаве. В образцах типа 1 размер зерен равнялся 50 мкм, в образцах типа 2 – 20 мкм. Частицы кобальта в образце типа 2 наблюдались как по границам зерен (размером в 5 мкм), так и теле зерна (размером примерно 50 нм). Образцы подвергались ИПДК с числом циклов от одного до пяти. В обоих типах образцов после ИПДК сформировалась УМЗ структура со средним размером структурных составляющих 200 нм. Исследования параметров решеток обоих видов образцов показали, что с увеличением числа оборотов параметр решетки образцов типа 1 уменьшается до значения характерного концентрации твердого раствора при растворении 2,5% кобальта, а параметр решетки образцов типа 2 увеличивается до того же значения. Авторы объясняют данный факт растворением частиц кобальта в образце типа 1, а в образце типа 2 – распадом ТР. Растворение кобальта в медной матрице возможно по механизму, описанному в работе [112], а так же за счет повышенной диффузии по границам зерен.

Продолжением работы [134] является обзор [135], где Б.Б. Страумал с соавторами сопоставил фазовые превращения типа «растворение-выделение» в различных системах Al-Zn, Al-Zn-Mg, Cu-Ni, Co-Cu, Ni-Y-Nb и Zr-Nb при ИПДК с фазовыми превращениями, описываемыми равновесными фазовыми диаграммами, и высказал предположение о том, что ИПДК при комнатной температуре эквивалентно термообработке при определенной повышенной эффективной температуре. Материалы с высокой температурой плавления при одинаковых режимах ИПДК имеют высокую эффективную температуру, с низкой температурой плавления – низкую эффективную температуру.

Группа исследователей во главе с Добаткиным С.В. изучали процесс распада ТР при ИПДК на целом ряде сплавов различных систем, в частности Al-Cu-Mg, Mg-Sm, а так же в низкоуглеродистых сталях (C-Mn-V-Ti-Fe) [136]. В качестве доказательства распада ТР при ИПДК в данных сплавах приводятся результаты рентгеноструктурного анализа, измерения удельного электрического сопротивления. В сплавах системы Al-Mg-Sc-Zr при обработке ИПД кручением на рентгенограммах пропадают пики, соответствующие фазам  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$  и  $Al_3Mg_2$ . Авторы делают вывод о том, что происходит растворение этих фаз.

На алюминиевом сплаве распад ТР наблюдался при менее интенсивной пластической деформации [137]. Сплав 6061 подвергался обработке РКУП в параллельных каналах. При такой обработке наряду с измельчением зерен (до 400 нм) в сплаве проходит распад ТР и выделение наноразмерных частиц упрочняющей фазы  $Mg_2Si$ . Установлено, что сплав в УМЗ состоянии демонстрирует значительно более высокий уровень прочности и хорошую пластичность в сравнении с материалом после стандартной упрочняющей обработки.

В работах Исламгалиева Р.К. с соавторами были изучены свойства сплава Cu-0,63Cr при обработке ИПДК с числом оборотов равным пяти и последующей пост-деформационной термообработке [138, 139]. Применение ИПДК привело к формированию УМЗ структуры со средним размером зерен 200 нм, который зависел от температуры обработки. При этом обнаружен эффект распада ТР на этапе ИПДК, влияющий на значения микротвердости и электропроводности. Установлено, что максимальный предел прочности (845 МПа) достигается в образцах после ИПДК и пост-деформационном отжиге при температуре 450°C в течение 30 минут.

Несмотря на большое количество исследований фазовых превращений в кристаллических материалах, подвергнутых различным видам ИПД, практически нет работ по изучению фазовых превращений в сплавах системы Cu-Cr-Zr. Основное внимание исследователи данных сплавов уделяют изучению

функциональных свойств, достигаемых применением различных видов ИПД. Частицы вторых фаз в сплавах системы Cu-Cr-Zr рассматриваются только с точки зрения стабилизации УМЗ структуры, сформированной при ИПД, на этапе пост-деформационного отжига.

ИПД приводит к изменению кинетики распада ТР в УМЗ хромоциркониевой бронзе при последующем старении. В работах [140, 141] проведен сравнительный анализ кинетики распада ТР в крупнозернистой (КЗ) и УМЗ хромоциркониевой бронзе. Установлено, что в обоих случаях процесс протекает многостадийно. Для КЗ материала стадии роста образовавшихся при литье частиц сменяются стадией образования и роста новых частиц. В УМЗ материале при низких температурах доминируют процессы зарождения и роста частиц на дефектах структуры, контролируемые диффузией по дефектам; при высоких температурах – процессы зарождения частиц в объеме, контролируемые объемной диффузией; при еще более высоких температурах доминируют процессы роста зародившихся в объеме частиц.

Общепринятый подход к анализу процессов изменения структуры низколегированных медных сплавов системы Cu-Cr-Zr при традиционной термомеханической обработке основан на предположении, что процесс деформационного упрочнения и процесс выделения упрочняющих частиц являются практически независимыми и происходят поэтапно. Однако данный подход не применим к пониманию процессов, протекающих в сплавах системы Cu-Cr-Zr при обработке ИПД. Наблюдаемые при ИПД нетипичные для равновесных диаграмм фазовые превращения на различных металлических материалах [109-139] свидетельствуют о наличии при ИПД сложных процессов массопереноса, требующих специального исследования.

## 1.6 Постановка задачи исследования

Из приведенного литературного обзора видно, что явление деформационно-индуцированного растворения наблюдалось в сплавах, где равновесная концентрация раствора легирующих элементов при температуре эксперимента достаточно высока. Предлагаемые в литературе механизмы растворения частиц связаны с их разрушением в ходе деформации и взаимодействием с сильными искажениями решетки матрицы. Подобные явления следует ожидать и при интенсивной пластической деформации сплавов системы Cu-Cr-Zr. Хотя растворимость хрома и циркония в меди при комнатной температуре очень мала, хрупкое разрушение частицы вторых фаз может создать поверхности с высокой кривизной и вызвать локальное смещение термодинамического равновесия. Несмотря на то, что сплавы данной системы достаточно интенсивно изучаются, в том числе и в условиях ИПД, вопрос о фазовых превращениях в ходе деформации оставался практически вне внимания исследователей. Его изучение позволит глубже понять механизм явления деформационно-индуцированного растворения и будет представлять практический интерес ввиду широкого применения сплавов данной системы и сильного влияния фазового состава на их свойства.

**Цель работы:** является поиск экспериментальных доказательств деформационно-индуцированного растворения вторых фаз в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr в процессе РКУП, а также изучение его роли в комплексе структурно-фазовых превращений, испытываемых сплавов, и влияния на формирование физико-механических свойств.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **основные задачи:**

1. Детально исследовать изменение структуры и свойств низколегированного сплава  $\text{Cu-0,6Cr-0,1Zr}$  в состоянии с предельно низкой концентрацией твердого раствора в ходе РКУП для получения доказательств повышения концентрации ТР. Оценить влияние высокой исходной концентрации ТР на процесс деформационно-индуцированного растворения в сплаве  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$ .

2. Получить комплекс экспериментальных доказательств протекания двух кинетически разнонаправленных процессов: деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз и деформационно-стимулированного распада ТР в условиях РКУП низколегированного медного сплава  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$  в состоянии пересыщенного ТР.

3. Проанализировать влияние фазовых превращений «растворение – выделение» на прочность материала путем расчета вкладов различных механизмов упрочнения сплавов системы  $\text{Cu-Cr-Zr}$ .

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей главе представлен химический состав сплавов, используемых в экспериментах, описаны методики проведения РКУП и термических обработок, структурных исследований (растровая и просвечивающая электронная микроскопия – РЭМ и ПЭМ), расчета точности статистической оценки измерений, режимы проведения рентгеноструктурного анализа и калориметрических исследований. А так же методики проведения испытаний на растяжение, измерение микротвердости и электропроводности. Описана методика проведения анализа механизмов упрочнения для различных состояний исследуемых сплавов.

### 2.1. Материал исследования

В качестве материала исследования были выбраны два дисперсионно-упрочняемых сплава одного класса: Cu-0,6Cr-0,1Zr и Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al, а для проведения сравнительных экспериментов - технически чистая медь марки М1 и деформационно-упрочняемый сплав Cu-0,1Sn, который является аналогом технически чистой меди. В состоянии поставки все медные материалы имели форму прутков диаметром 20 и 40 мм после стандартной промышленной обработки. Химический состав исследуемых материалов был определен на оптико-эмиссионном спектрометре Q4 Tasman (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав исследуемых сплавов

Обозначение сплава	Состав, атомные %					
	Cu	Cr	Zr	Al	Sn	другие
Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al	97,550	1,240	0,220	0,760	–	0,230
Cu-0,6Cr-0,1Zr	99,200	0,600	0,100	–	–	0,100
Cu-0,1Sn	99,810	0,020	–	0,020	0,100	0,030
Медь марки М1	99,900	–	–	–	0,007	0,093

## **2.2. Методика проведения равноканального углового прессования и термических обработок**

РКУП проводилось по стандартной методике [1, 2] при комнатной температуре по режиму Вс с углом пересечения каналов  $90^\circ$ . Давление пуансона составило 4 ГПа при скорости деформации  $7 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ . Число циклов от одного до восьми. Нагрев образцов производился в электропечи KS-600 с дополнительным муфелем, градиент температур составил  $10^\circ\text{C}$ . Охлаждение образцов проводили либо на воздухе, либо путем закалки в воду с температурой примерно  $20^\circ\text{C}$ . Контроль температур осуществлялся измерителем-регулятором ТРМ-1 с термопарой.

На макроуровне после первого цикла наблюдалась неоднородность формирования структуры и свойств по сечению образцов из технической чистой меди, аналога технической чистой меди – сплава Cu-0,1Sn и низколегированных сплавов системы Cu-Cr-Zr. Поэтому все исследования структуры и свойств проводились в центральной части образцов [1А, 2А].

## **2.3. Методики проведения специальных экспериментов**

В работе описываются три специальных эксперимента. Во всех экспериментах сплавы системы Cu-Cr-Zr обрабатывались по стандартной трехстадийной схеме обработки: предварительная термообработка – деформационная обработка – пост-деформационный отжиг. Для каждого эксперимента изменялись температура и время предварительной термообработки и пост-деформационного отжига, а так же число циклов РКУП.

В эксперименте, описанном в главе 3, перед РКУП образцы сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr выдерживали при температуре 450 °С в течение 4,5 часов, после чего подвергали РКУП с числом циклов от одного до восьми. Режим пост-деформационного отжига - 450 °С, время выдержки - один час.

В главе 4 представлен эксперимент, в котором предварительная высокотемпературная термообработка заключалась в длительной выдержке образцов сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al в течение 5 и 8 часов при температуре 1050 °С с последующей закалкой в воду. Число циклов РКУП было равно восьми. Пост-деформационный отжиг проводился при температурах от 250 до 500 °С, время выдержки составляло от 10 до 600 минут.

Эксперименты с образцами сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al в состоянии пересыщенного твердого раствора, полученного выдержкой в течение одного часа при температуре 1050 °С с последующей закалкой в воду, описаны в главе 5. Образцы С ТР подвергали комплексной интенсивной пластической деформации: 8 циклам РКУП при комнатной температуре с последующей кузнечной протяжкой и волочением. После комплексной ИПД образцы отжигали при температуре 450°С в течение одного часа.

Предварительный отжиг технической чистой меди и его аналога – сплава Cu-0,1Sn – проводился при температуре 600 °С в течение одного часа.

## **2.4 Методики структурных исследований**

### **Оптическая микроскопия**

Исследования структуры на макро-уровне проводили с использованием оптического микроскопа Olympus GX51.

### **Электронная микроскопия**

Структурные исследования проводили на двух масштабных уровнях – мезо- и микроуровнях. На мезоуровне использовались методы РЭМ, на микроуровне – ПЭМ. Были использованы растровый электронный микроскоп Jeol JSM–6390 и просвечивающий электронный микроскоп JEM–2100.

### **Растровая электронная микроскопия**

Образцы для проведения исследований при помощи РЭМ вырезались из массивных образцов на электроэрозионном станке. Шлифы для дальнейшего исследования готовились путем механической обработки. Обработку поверхности шлифа начинали на шлифовальном круге. Затем полировку поверхности шлифа осуществляли при помощи абразивного материала последовательным переходом к материалу с более мелким абразивом. После полировки поверхность шлифа обрабатывали ацетоном с целью удаления механических загрязнений поверхности. Для более тонкой очистки поверхности шлифа образец промывали в ультразвуковой ванне в течение двух минут.

Отполированные образцы подвергали химическому травлению в травителе, состоящем из 10 г  $\text{FeCl}_3$ ; 25 мл  $\text{HCl}$ ; 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$  в течение 7–10 секунд. Промывка образца осуществлялась в проточной воде с последующей сушкой фильтровальной бумагой.

Разориентировки углов фрагментированной в результате РКУП структуры медного сплава были изучены с помощью EBSD анализа на приставке фирмы INCA Crystal. Карты разориентировок были получены при шаге сканирования 0.05 мкм с точностью  $\sim 2^\circ$ . Углы менее  $15^\circ$  – малоугловые, соответственно, углы более  $15^\circ$  – большеугловые.

### **Просвечивающая электронная микроскопия**

Фольги для ПЭМ были приготовлены из массивных образцов путем вырезки заготовок толщиной приблизительно 0,1–0,2 мм на электроэрозионном станке и утонения заготовок до толщины 0,2 мкм на шлифовальном круге. Окончательное утонение проводилось на установке двусторонней струйной полировки TenuPol–5.

Состав электролита: 25 мл изопропилового спирта, 250 мл  $C_2H_5OH$ , 250 мл  $H_3PO_4$ , 500 мл  $H_2O$ .

Анализ количественных характеристик и идентификация частиц вторых фаз были проведены с использованием метода экстракционных реплик [142]. Угольные реплики напыляли на образцы, прошедшие полировку и травление, аналогичные при подготовке образцов для исследований на РЭМ.

Во избежание окисления поверхности образца сразу после травления производили напыление угля. Напыление проводилось на вакуумном универсальном poste (ВУП-4). Поверхность образца располагалась перпендикулярно источнику напыления. Реплику с поверхности образца снимали при помощи травителя 10 г  $FeCl_3$ ; 25 мл  $HCl$ ; 100 мл  $H_2O$  и просматривали в электронном микроскопе JEM-2100.

Идентификация частиц проводилась двумя методами – по электронограммам и методом энергодисперсионного анализа непосредственно в колонне ПЭМ. Поскольку частицы были отделены от матрицы, то использование гониометра позволило достаточно точно провести классификацию частиц по морфологическим признакам, что особенно важно в случае разделения овальных или круглых частиц.

### **Рентгеноструктурный анализ**

Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе DRON-4-07 с излучением  $Cu K_{\alpha}$ . Образцы для исследований готовили также как образцы для РЭМ. Дифрактограммы снимали с шагом  $0,05^{\circ}$  в интервале от  $10$  до  $100^{\circ}$  градусов в углах  $2\theta$  и экспозицией 10 секунд. Межплоскостное расстояние рассчитывали по стандартным методикам, используя специальное программное обеспечение [142, 143]. Погрешность измерения параметра решетки варьировалась в пределах  $0,0001-0,0004 \text{ \AA}$ . Непосредственные измерения на приборе проводились Кильмаметовым А.Р.

## **Калориметрические исследования**

Анализ фазовых превращений проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Определяли энтальпию до и после скоростного деформирования. Нагрев производили до температуры 500 °С со скоростью 40 град./мин. при постоянном давлении.

### **Методика определения размера зерен и фрагментов**

Размер зерен и фрагментов определялся методом секущей. Под фрагментами понимаются области деформированной в ходе РКУП матрицы, окруженные малоугловыми границами или дислокационными стенками.

Согласно методу секущей измерялись расстояния между большеугловыми или малоугловыми границами, или дислокационными стенками, пересеченных отрезком прямой [144, 145]. Увеличение подбиралось так, чтобы на исследуемой микрофотографии было не менее 50 зерен. Средний диаметр зерна, мкм, определялся из соотношения:

$$d = \frac{L}{N} \quad (4)$$

где  $L$  – длина секущей, мкм;

$N$  – число границ зерен, малоугловых границ, дислокационных стенок, пересеченных секущей.

Затем с учетом увеличения находили значение среднего размера зерна (фрагмента) в соответствующих единицах измерения – мкм или нм.

По полученным данным строили гистограммы по распределению размеров зерен (фрагментов). Для получения достоверных среднестатистических данных проводилось не менее 300 измерений.

### **Методика определения среднего расстояния между частицами**

Для оценки количества частиц был использован метод подсчета среднего расстояния между частицами. Расчет проводился на мезо- и микроуровнях. Среднее расстояние между частицами,  $l$ , рассчитывалось по формуле:

$$l = \sqrt{\frac{S}{N}} \quad (5)$$

где  $S$  – площадь панорамы, мкм<sup>2</sup>;

$N$  – количество частиц, находящихся на панораме площадью  $S$ .

Для того, чтобы учесть неоднородность распределения частиц по матрице, для каждого состояния проводили панорамную съемку – на макроуровне (РЭМ) размер панорам составлял  $700 \cdot 10^3$  мкм<sup>2</sup>, на микроуровне (ПЭМ) – 37 мкм<sup>2</sup>. Количество анализируемых частиц превышало 1000.

### **Методика определения точности статистической оценки**

При количественных оценках параметров структуры определялась точность статистической оценки [144].

Разница между истинной средней величиной определяемого параметра структуры и найденной из опыта средней арифметической выборки  $\bar{a}$  составляет абсолютную статистическую ошибку  $\varepsilon$  определения (при данном объеме выборки, составляющем  $x$  измерений):

$$\varepsilon = t \cdot \sigma(\bar{a}) \quad (6)$$

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

$t$  – нормированное отклонение.

Среднее квадратичное отклонение выборочной средней можно определить экспериментально по результатам нескольких повторных выборок, каждая из которых содержит  $x$  измерений:

$$\sigma(\bar{a}) = K \cdot \sqrt{\frac{\bar{a}_1^2 + \bar{a}_2^2 + \dots + \bar{a}_z^2}{z} - (\bar{a}_0)^2} \quad (7)$$

где  $z$  – количество выборок;

$\bar{a}_0$  – среднее арифметическое всех выборочных средних;

$\bar{a}_j$  – среднее арифметическое одной выборки рассчитывается как:

$$\bar{a} = \frac{1}{x} \cdot (a_1 + a_2 + \dots + a_x), \quad (8)$$

где  $a_i$  – значение измерения.

$$K = \sqrt{\frac{x}{x-1}} \quad (9)$$

Вторая входящая в формулу (5) величина нормированного отклонения связана с доверительной вероятностью  $P$  полученного результата анализа (или ошибки) следующей зависимостью:

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}} dt. \quad (10)$$

## 2.5 Методики исследований физико-механических свойств

### Методика определения микротвердости

При стандартном измерении микротвердости по Виккерсу [146] в поверхность образца вдавливают алмазный индентер в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине равном  $136^\circ$ . После удаления нагрузки, действовавшей некоторое время, измеряют диагональ отпечатка, оставшегося на поверхности образца [147]. Число твердости HV определяют делением нагрузки на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка.

Поскольку угол при вершине индентера известен, то для вычислений используется упрощенная формула:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (11)$$

где  $P$  – нагрузка, Н;

$d$  – диагональ отпечатка, мм.

Минимальная толщина испытуемого образца должна превышать диагональ отпечатка в 1,2 (для сталей) и 1,5 (для цветных металлов и сплавов). Для получения достоверных средних значений HV на каждом образце выполняется не менее 10 замеров.

### **Методика проведения испытаний на растяжение**

Испытания на растяжение проводились по стандартной методике [148] на установке INSTRON 1114 при комнатной температуре со скоростью перемещения траверсы 1 мм/с. Цилиндрические образцы изготовлены по ГОСТ 1497–84 тип III с длиной рабочей части 15 мм<sup>2</sup> и диаметром 3 мм<sup>2</sup>.

По результатам испытаний определялось временное сопротивление (предел прочности)  $\sigma_B$  (МПа) – напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца:

$$\sigma_B = \frac{P_{\max}}{F_0} \quad (12)$$

где  $F_0$  – начальная площадь поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;

$P_{\max}$  – максимальная нагрузка, Н.

Условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$  согласно работам [147, 148] возможно определять графически. Для этого по оси удлинения от начала координат откладывают отрезок равный 0,2% от длины рабочей части образца. Через конец отрезка проводят прямую параллельную прямолинейному участку диаграммы

растяжения. Ордината точки пересечения этой прямой и графика растяжения будет соответствовать условному пределу текучести.

Пластичность (относительное удлинение) рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{L_k - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (13)$$

где  $L_0$  – исходная длина образца, мм;

$L_k$  – конечная длина образца, мм;

$\varepsilon$  – относительное удлинение, %.

### **Методика определения электропроводности**

Определение электропроводности образцов проводилось вихретоковым методом в соответствии с ГОСТ [149] прибором ВЭ–27НЦ/6. Единицы измерения электропроводности на приборе ВЭ–27НЦ6 – МСм/м. Окончательный результат приводится в относительных международных единицах IACS – International Annealed Copper Standard. 100% IACS соответствует электропроводности чистой отожженной меди 58 МСм/м.

Измерения проводились при температуре 22°C, относительной влажности окружающего воздуха 50%. Для каждого образца проводили по 10 измерений.

Значение электропроводности получали как среднее между отдельными измерениями по формуле:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i}{n} \quad (14)$$

где  $\sigma_i$  –  $i$  измерение;

$n$  – число измерений электропроводности на одном образце.

Погрешность измерений с учетом погрешности определения поправки учитывающей влияние толщины измеряемого образца определяется по формуле:

$$\Delta_c = 1,1 \cdot \sqrt{\Delta^2 + \Delta_H^2} \quad (15)$$

где  $\Delta$  – абсолютная погрешность измерения;

$\Delta_H$  – абсолютная погрешность, учитывающая влияние толщины измеряемого образца.

Абсолютная погрешность при определении поправки, учитывающей влияние толщины измеряемого образца, определяется по формуле:

$$\Delta_f = 2 \cdot \sqrt{\frac{(K_i - K_n)^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (16)$$

где  $K_i$  –  $i$  результат определения поправки;

$n$  – число измерений удельной электрической проводимости каждого стандартного образца предприятия (СОП).

Поправка, учитывающая влияние толщины измеряемого образца, определяется по формуле:

$$\overline{K}_i = \frac{\overline{\sigma}}{\sigma_\infty} \quad (17)$$

где  $\overline{\sigma}$  – среднее арифметическое значение удельной электрической проводимости (УЭП) СОП, имеющего толщину идентичную толщине измеряемого образца, МСм/м;

$\overline{\sigma}_\infty$  – среднее арифметическое значение УЭП СОП, имеющего толщину больше критической, МСм/м.

## 2.6 Методика расчета вкладов механизмов упрочнения

Прочностные свойства металлических материалов, согласно дислокационной теории, обуславливаются наличием препятствий для движения дислокаций. В идеальном кристалле скорость движения дислокации определяется только свойствами кристаллической решетки материала – напряжением трения кристаллической решетки. Поэтому механические свойства чистых монокристаллов малы. В реальном поликристаллическом материале существуют дополнительные структурные элементы препятствующие движению дислокаций [150].

Принято классифицировать механизмы упрочнения металлических материалов в зависимости от геометрических параметров структурных элементов, ответственных за упрочнение [151, 152]:

- нуль-мерный механизм – упрочнение растворенными атомами внедрения или замещения;
- одномерный механизм – упрочнение дислокациями;
- двумерный механизм – упрочнение границами зерен и субзерен;
- трехмерный механизм – упрочнение дисперсными частицами.

Согласно Оровану [153] вклад всех механизмов упрочнения аддитивен. В качестве параметра характеризующего прочность материала обычно используется предел текучести. Тогда предел текучести материала есть сумма:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_Z + \Delta\sigma_C + \Delta\sigma_{T.P.} + \Delta\sigma_{ДУ}. \quad (18)$$

где  $\Delta\sigma_0$  – напряжение трения решетки ГЦК, МПа;

$\Delta\sigma_D$  – прирост предела текучести за счет дислокационного упрочнения, МПа;

$\Delta\sigma_Z$  – прирост предела текучести за счет зернограницного упрочнения, МПа;

$\Delta\sigma_C$  – прирост предела текучести за счет субструктурного упрочнения, МПа;

$\Delta\sigma_{T.P.}$  – прирост предела текучести за счет твердорастворного упрочнения, МПа;

$\Delta\sigma_{д.у.}$  – прирост предела текучести за счет дисперсионного упрочнения, МПа.

*Напряжение трения ГЦК решетки.* Напряжение трения решетки называют напряжением Пайерлса–Набарро. Для расчетов используют упрощенную формулу [154– 156]:

$$\sigma_0 = [2 \cdot G / (1 - \nu)] \cdot \exp[-2 \cdot \pi / (1 - \nu)] \quad (19)$$

где  $G$  – модуль сдвига матрицы, МПа;

$\nu$  – коэффициент Пуассона.

Согласно [157-159] напряжение трения решетки для меди равно 6 МПа. Такое небольшое значение связывают с тем, что в ГЦК металлах с сильной металлической связью энергия межатомных связей мало зависит от положения атомов.

*Дислокационное упрочнение.* Дислокационное упрочнение происходит за счет взаимодействия движущейся дислокации с другими дислокациями, лежащими в других плоскостях скольжения – дислокациями «леса». Как результат появляются дислокационные скопления, которые являются источниками далеко- и ближкодействующих упругих полей напряжений [160]. Экспериментально установлено [161-163], что для реализации дислокационного упрочнения плотность дислокаций должна быть выше  $10^6$ – $10^8$  см<sup>-2</sup>.

Увеличение предела текучести за счет дислокационного упрочнения рассчитывается по формуле:

$$\Delta\sigma_D = \alpha \cdot m \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_D} \quad (20)$$

где  $\alpha$  – безразмерный коэффициент, зависящий от типа кристаллической решетки металла;

$m$  – ориентационный множитель, характеризующий взаимное расположение направления скольжения дислокации в зерне и направления приложенной нагрузки;

$b$  – вектор Бюргерса дислокации, м;

$\rho_d$  – плотность дислокаций, м<sup>-2</sup>.

*Зернограничное упрочнение.* Границы зерен в поликристаллических материалах являются эффективными стопорами для движения дислокаций. Наличие разориентировки двух соседних зерен приводит к несовпадению плоскостей скольжения в них. В результате дислокации, дошедшие до границы зерна, образуют возле нее скопления дислокаций. Как следствие, возникают сильные упругие напряжения, которые провоцируют эстафетное создание в соседнем зерне новых дислокаций. Чем меньше размер зерна в материале, тем больше источников дислокаций, а значит и увеличивается плотность дислокаций [150].

Механизм зернограничного упрочнения характеризуется уравнением Холла-Петча [164-166]:

$$\Delta \sigma_3 = k_3 \cdot d_3^{-1/2} \quad (21)$$

где  $d_3$  – средний размер зерна, м;

$k_3$  – коэффициент зернограничного упрочнения характеризующий материал и состояние границ, МПа·м<sup>1/2</sup>.

*Субструктурное упрочнение.* Субструктурное упрочнение обуславливается наличием внутри одного зерна различных ограниченных объемов. Границами таких объемов являются скопления или стенки дислокаций, формирующие суб- или малоугловые границы. Большая разница в размерах таких объемов, степени

их разориентировки и строения границ на сегодняшний день не позволяет ввести их точную классификацию. Так же усложняется установление связи вида субструктуры и ее влияния на механические свойства [149].

Разница между зернограничным упрочнением и субструктурным заключается в различных углах разориентировки границ зерен и малоугловых границ. Поэтому для расчета субструктурного упрочнения применяют уравнения Холла-Петча в несколько измененном виде. Согласно работе [167] уравнение Холла-Петча принимает вид:

$$\Delta\sigma_c = k_c \cdot d_{\text{г}}^{-1/2} \quad (22)$$

где  $d_{\text{г}}$  – средний размер ячеек (фрагментов структуры), м;

$k_c$  – коэффициент субструктурного упрочнения:

$$k_c = \alpha \cdot G \cdot \theta^{1/2} / (1 - \nu) \quad (23)$$

где  $\theta$  – угол разориентировки структурных составляющих, град.

*Твердорастворное упрочнение.* При твердорастворном упрочнении препятствиями для движения дислокаций служат растворенные в матрице основного материала атомы легирующих элементов. Торможение дислокаций происходит за счет возникновения упругих напряжений в результате искажения решетки возле растворенного атома [161], а так же за счет образования различных атмосфер [154, 156, 168], таких как атмосферы Коттрелла, Снука и Сузуки.

Увеличение сопротивления пластическому течению может происходить за счет изменения сил Пайерлса-Набарро в присутствии большого количества легирующего элемента, особенно в ОЦК металлах [161], электрического взаимодействия между дислокациями и ионами растворенных элементов, усложнения внутриверной структуры, появления поверхностных дефектов – антифазных границ и доменов, являющихся дополнительными препятствиями для движения дислокаций [150, 154, 161].

Для расчета твердорастворного упрочнения используют выражение [156]:

$$\Delta\sigma_{T.P.} = G \cdot \delta_L^2 \cdot C_L \quad (24)$$

где  $C_L$  – атомная концентрация растворенного элемента, %;

$\delta_L$  – параметр размерного несоответствия :

$$\delta_L = (r_L - r_M) / r_M \quad (25)$$

где  $r_L$  – атомный радиус растворенного элемента, м;

$r_M$  – атомный радиус матричного металла, м.

*Дисперсионное упрочнение.* Впервые механизм дисперсионного упрочнения путем огибания дислокациями некогерентных или полуккогерентных частиц был рассмотрен Орованом [153]. Впоследствии исходное уравнение Орована было уточнено с учетом особенностей реальных металлов. Были учтены случайное расположение частиц при движении дислокации [169] и эффект так называемого дислокационного диполя [170, 171], заключающегося в наличии у краев дислокации противоположных знаков напряжения, которые уменьшают напряжение огибания частицы дислокацией.

Уточненная формула Орована имеет вид [154, 156, 159]:

$$\Delta\sigma_{д.у.} = m \cdot 0,85 \cdot \frac{G \cdot b}{2 \cdot \pi \cdot (l - D)} \cdot \Phi \cdot \ln\left(\frac{l - D}{2 \cdot b}\right) \quad (26)$$

где  $l$  – среднее расстояние между частицами, м;

$D$  – средний диаметр частиц вторых фаз или наиболее вероятное значение размеров частиц, доля которых больше 70 %, м;

$\Phi$  – коэффициент, учитывающий тип дислокаций:

$$\Phi = 0,5 \cdot \left(1 + \frac{1}{1 - \nu}\right) \quad (27)$$

### ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ РКУП НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В СОСТОЯНИИ С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

В эволюцию системы частиц вторых фаз в сплавах системы Cu-Cr-Zr, подвергаемых ИПД, потенциально вносят вклад три процесса: механическая фрагментация, деформационно-стимулированный распад твердого раствора (ТР) с выделением частиц и деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз. Процессы деформационно-стимулированного распада ТР и деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз кинетически противоположны. Для отдельного изучения процесса деформационно-индуцированного растворения вторых фаз в процессе ИПД сплава необходимо исключить обратный процесс распада ТР. Это возможно при условии, когда в исходном состоянии концентрация ТР близка к нулю.

В данной главе описываются результаты специального эксперимента по доказательству наличия деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз в системе Cu-Cr-Zr при ИПД на примере сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr. Представлены результаты структурных и ДСК исследований, а также проанализированы изменения физико-механических свойств изучаемого сплава.

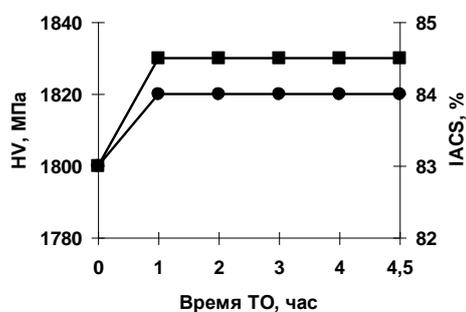
Экспериментальные исследования данной главы опубликованы в работах [6А, 7А]. При планировании экспериментов и трактовке их результатов использовались данные работ [1А, 2А, 3А].

#### 3.1 Подготовка исходного состояния сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr

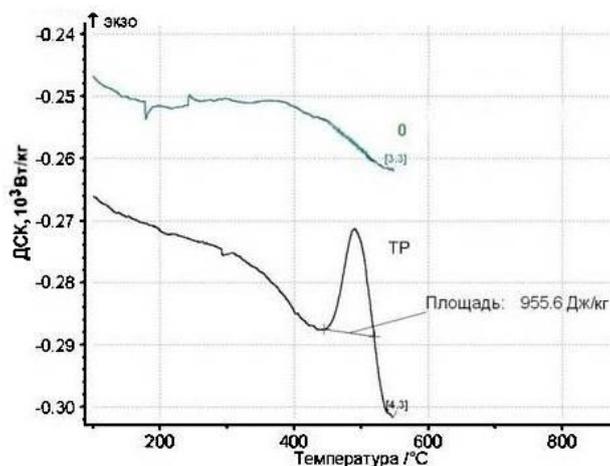
Для проведения эксперимента выбран сплав Cu-0,6Cr-0,1Zr. В исходном состоянии сплав имел предельно низкую концентрацию ТР, полученную за счет длительной (в течение 4,5 часов) выдержки при температуре 450 °С. Данная

температура представляется оптимальной для снижения концентрации ТР, поскольку по диаграмме состояния ей соответствует очень низкая концентрация растворенных элементов – около 0,02 %, и при этом скорость диффузии достаточна для достижения равновесной концентрации в течение нескольких часов.

Приближение к равновесному состоянию контролировалось периодическими измерениями микротвердости и электропроводности одного и того же образца (рисунок 3.1 а). Окончательное достижение практически равновесного состояния подтверждается калориметрическими измерениями, а именно - отсутствием каких-либо особенностей в спектре ДСК отожженного в указанном режиме сплава в области температур 400–500 °С, где обычно в сплаве этой системы активизируются процессы образования интерметаллидных частиц из ТР (рисунок 3.1 б).



а



б

Рисунок 3.1– Оценка степени распада пересыщенного ТР: а –изменение микротвердости(■) и электропроводности (●) в зависимости от времени отжига, б – ДСК спектры: образец в состоянии с предельно низкой концентрацией ТР (кривая 0), для сравнения приведен спектр для эталонного образца в состоянии пересыщенного ТР (кривая ТР)

Для интерпретации спектров был снят спектр ДСК эталонного крупнозернистого образца этого же сплава в состоянии с пересыщенным твердым раствором, полученным выдержкой в течение одного часа при температуре 1050 °С с последующей закалкой в воду, на рисунке 3.1 а отмечен индексом «ТР». Этот спектр имеет выраженный экзопик в области 440–470 °С с площадью 956 Дж/кг, который однозначно связан с распадом пересыщенного твердого раствора.

Структура сплава в полученном таким образом исходном состоянии крупнозернистая со средним размером зерна  $47,2 \pm 1,5$  мкм. Зерна вытянуты вдоль продольной оси образца. Коэффициент вытянутости равен 3 (рисунок 3.2).

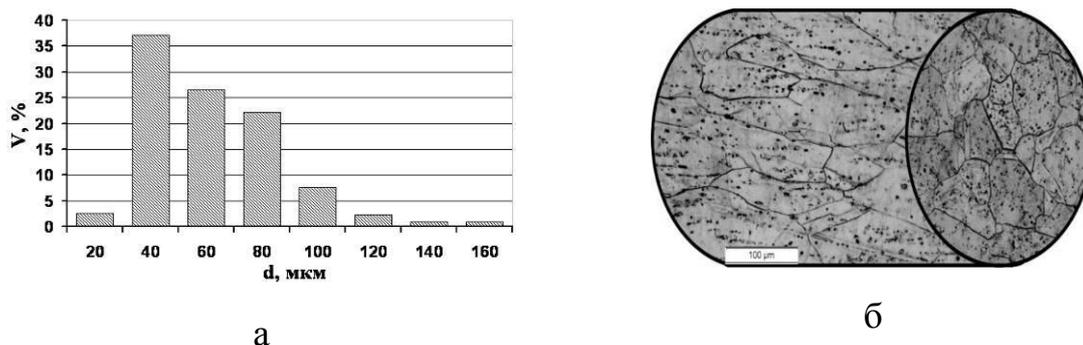


Рисунок 3.2 – Структура сплава Cu–0,6Cr–0,1Zr после отжига в течение 4,5 часов при температуре 450 °С: а – гистограмма распределения зерен по размерам, б – микрофотография, выполненная в двух плоскостях (ОМ)

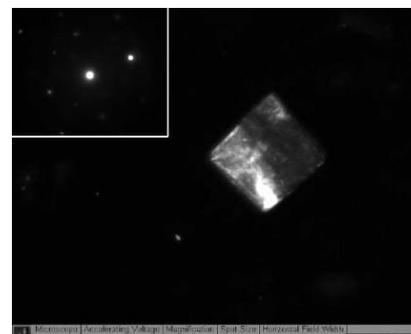
В сплаве наблюдаются частицы различной морфологии и химического состава. Электронно-микроскопические исследования методом экстракционных реплик показали, что наблюдаются стержневидные хромовые, квадратные медно-циркониевые, овальные и круглые медно-хромовые частицы (рисунок 3.3).

Изучение количественных характеристик частиц проводилось на двух структурных уровнях - на мезоуровне методом РЭМ и на микроуровне методом

ПЭМ. На рисунке 3.4 приведены диаграммы распределения частиц по размерам на мезо- и микроуровнях.



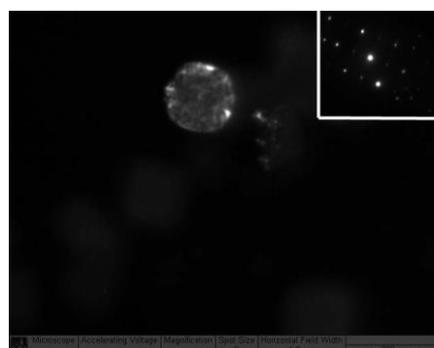
а



б



в



г

Рисунок 3.3 – Дисперсные частицы: а – стержневая частица Cr, б – квадратные частицы  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ; в – овальные частицы  $\text{CuCr}_4$ ; г – круглая частица  $\text{CuCr}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  (ПЭМ – экстракционная реплика – темное поле)

На мезоуровне (рисунок 3.4 а) наблюдаются крупные частицы размерами до 5 мкм, при этом наиболее вероятный размер крупных частиц составил 2 мкм, среднее расстояние между частицами -  $18,0 \pm 0,2$  мкм. На микроуровне (рисунок 3.4 б) наиболее вероятный размер мелких частиц лежит в интервале 0–10 нм, среднее расстояние между частицами составляет  $120 \pm 5$  нм.

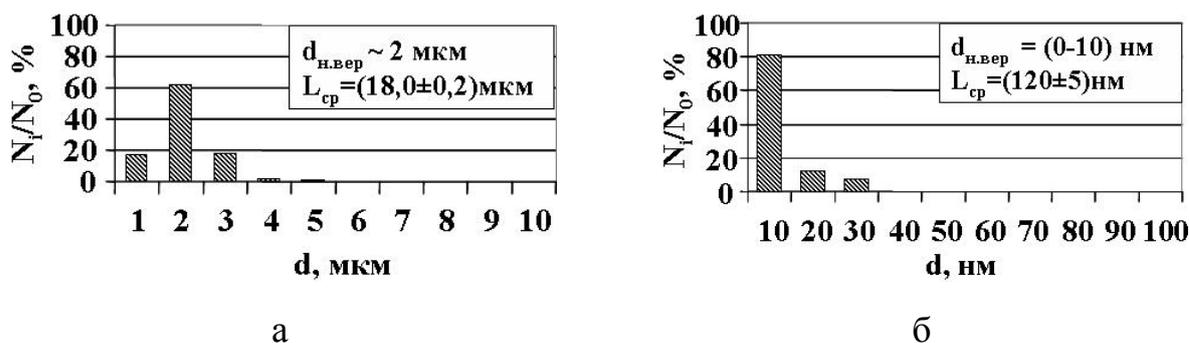


Рисунок 3.4 – Распределение частиц по размерам и среднее расстояние между ними: а – мезоуровень – РЭМ, б – микроуровень – ПЭМ

Таким образом, в результате отжига было получено крупнозернистое состояние с минимальной концентрацией ТР с крупными (до 5  $\mu\text{м}$ ) и мелкими (1-10  $\text{нм}$ ) частицами.

### 3.2 Эволюция частиц вторых фаз в ходе РКУП

РКУП приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры уже после первого цикла с размером фрагментов  $110 \pm 15 \text{ нм}$ . Быстрое измельчение зерен, вероятно, связано с присутствием частиц, способствующих накоплению дислокаций. Дальнейшее увеличение деформации приводит к формированию развитой фрагментированной структуры, однако при этом не происходит существенного изменения количественных характеристик фрагментов (рисунок 3.5).

**Влияние РКУП на ансамбль частиц на мезоуровне.** Результаты исследования размеров и распределения частиц на мезоуровне, изучаемом на РЭМ, после различного количества циклов РКУП показаны на рисунке 3.6.

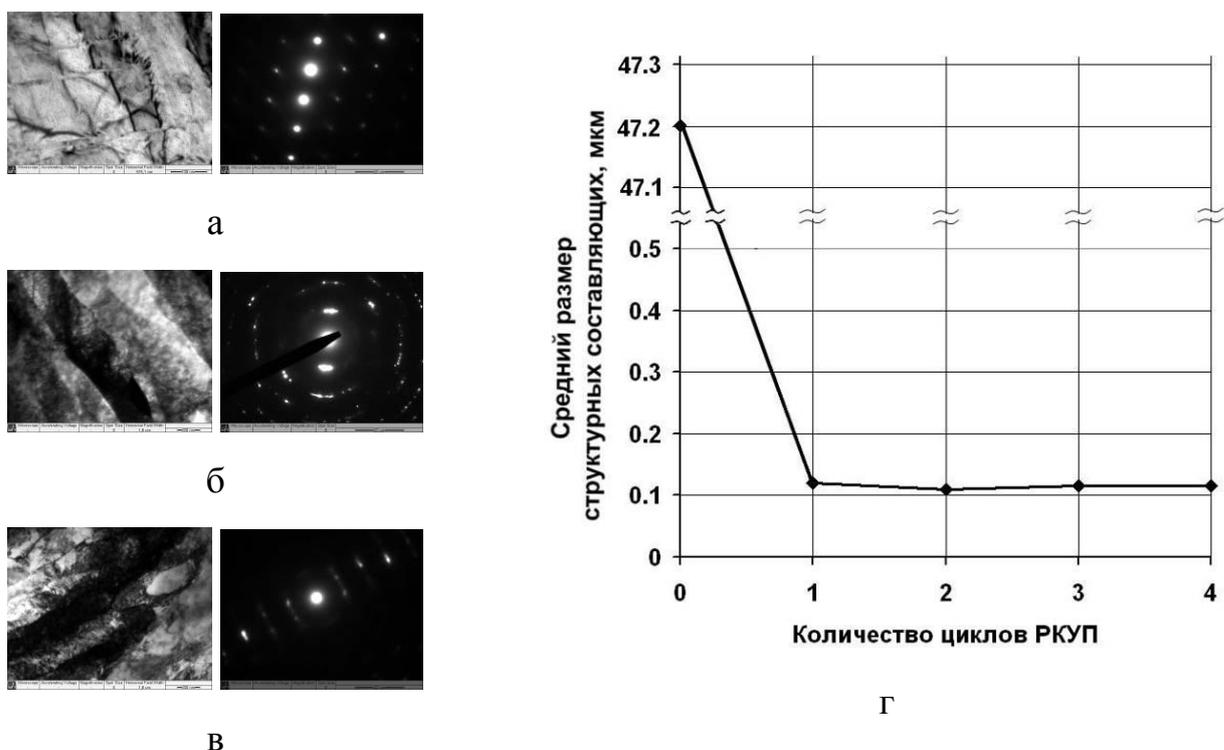
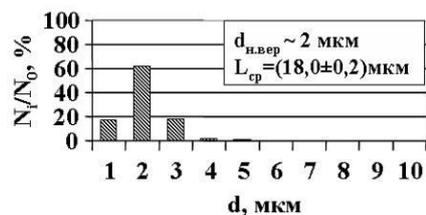
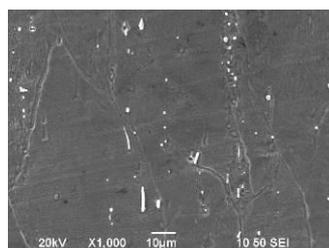


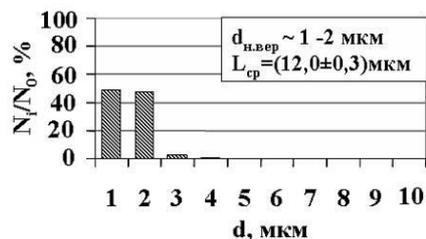
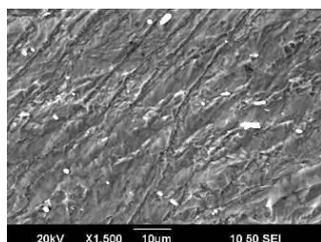
Рисунок 3.5 – Структура материала после РКУП: а – исходная структура после ТО, б – структура после пяти циклов РКУП, в – структура после 8 циклов РКУП, г – зависимость изменения среднего размера фрагментов от количества циклов РКУП

С увеличением накопленной деформации среднее расстояние между частицами уменьшается с 18 до 12 мкм, что соответствует увеличению плотности частиц примерно в 2 раза. Это может быть объяснено одним из процессов, определяющих эволюцию частиц, – механической фрагментацией крупных частиц.

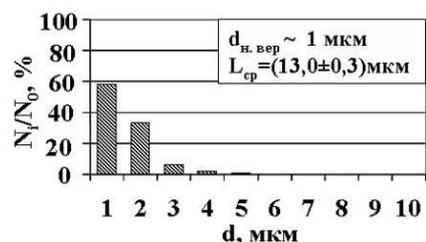
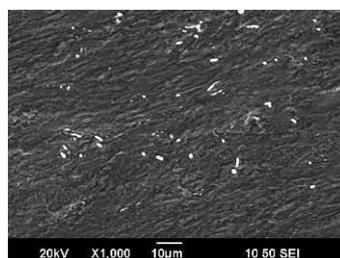
Согласно работам [30-34, 41, 42, 52], наблюдаемые медно-хромовые частицы имеют ориентационное соотношение Курдюмова-Закса или Нишияма-Вассермана, а медно-циркониевые частицы  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  –  $[200] \text{Cu} // [422] \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ , а значит, существует хотя бы одна совпадающая плоскость скольжения между частицами и медной матрицей, по которой может проходить механический разлом частиц.



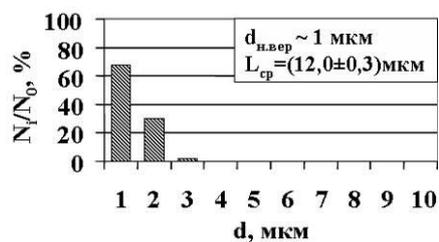
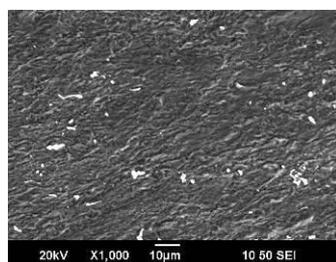
а



б



в



г

Рисунок 3.6 – Микрофотографии (РЭМ) и гистограммы распределения частиц, наблюдаемых на мезоуровне, по размерам: а – исходное состояние, б – состояние после двух циклов РКУП, в – состояние после пяти циклов РКУП, г – состояние после восьми циклов РКУП

На рисунке 3.7 приведена микрофотография экстракционной реплики, на которой видна частица на этапе механической фрагментации.

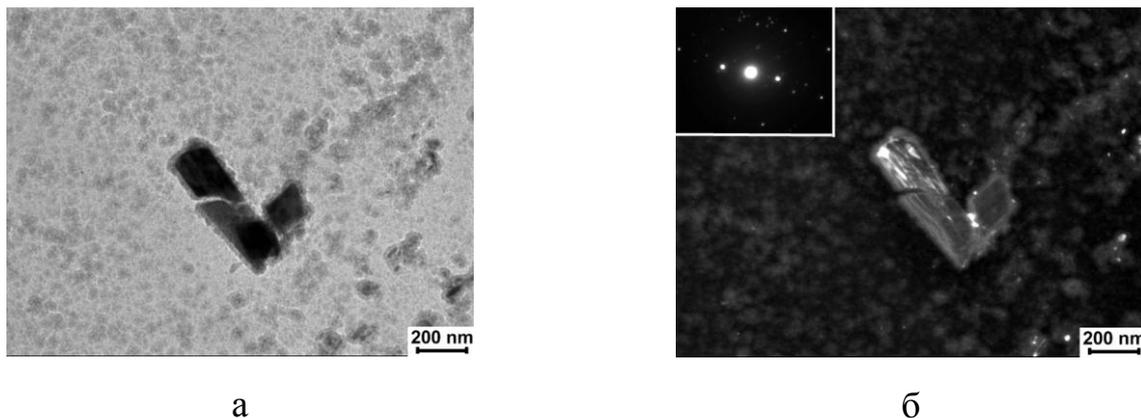
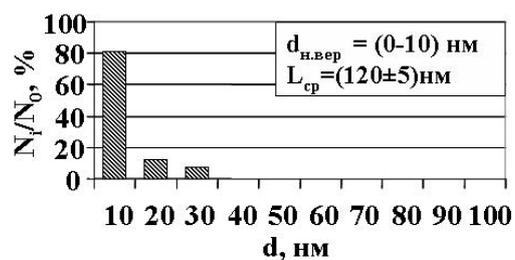
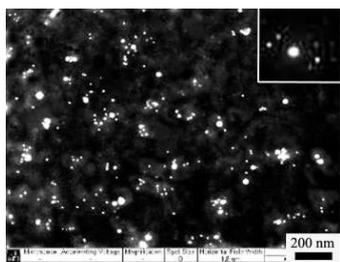


Рисунок 3.7 – Частица CuCr сложной конфигурации: а – светлопольное изображение (ПЭМ), б – темнопольное изображение (ПЭМ)

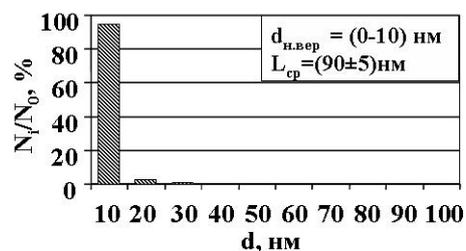
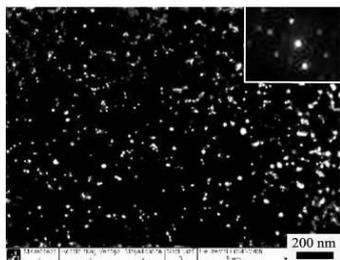
**Влияние РКУП на ансамбль частиц на микроуровне.** Результаты исследования размеров и распределения частиц, наблюдаемых в ПЭМ после различного количества циклов РКУП, показаны на рисунке 3.8.

Анализ количественных характеристик, таких как средний размер частиц и среднее расстояние между ними, показал, что с увеличением накопленной деформации среднее расстояние между частицами уменьшается в два раза с 120 до 60 нм, что соответствует увеличению плотности частиц размером порядка 10 нм примерно в 4 раза.

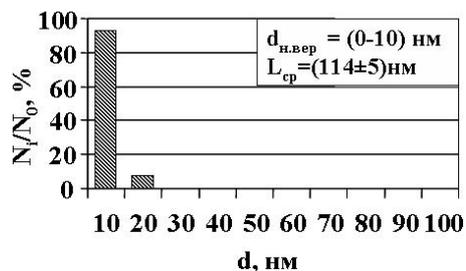
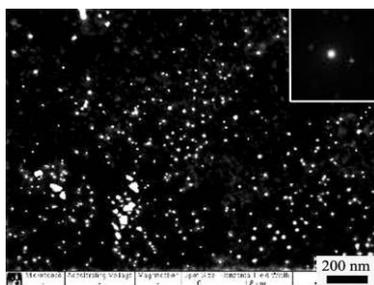
Плотность распределения смещается в сторону более мелких частиц, поэтому наиболее приемлемым объяснением процесса представляется механическая фрагментация, поскольку крупные частицы подвержены большим механическим напряжениям в ходе деформирования, а их растворение менее вероятно, чем мелких. Таким образом, можно предположить, что мелкие частицы являются фрагментами более крупных. Однако полностью исключить влияние двух других процессов, влияющих на эволюцию частиц, – деформационно-индуцированного растворения частиц и деформационно-стимулированного распада – на данном этапе исследования нельзя.



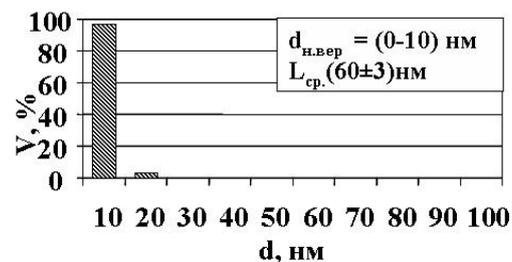
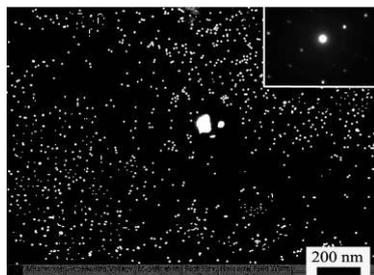
а



б



в



г

Рисунок 3.8 – Микрофотографии (ПЭМ) и гистограммы распределения частиц, наблюдаемых на микроуровне, по размерам: а – исходное состояние, б – состояние после двух циклов РКУП, в – после пяти циклов РКУП, г – после восьми циклов РКУП

Для того чтобы дополнить электронно-микроскопические исследования, использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данный метод позволяет зарегистрировать фазовые переходы, протекающие при нагреве образцов с заданной скоростью. По количеству выделенной или поглощенной энергии можно судить об интенсивности протекания фазового перехода. Применение ДСК на этапе пост-деформационного отжига позволит обнаружить наличие пересыщенного твердого раствора, который отсутствовал в исходном состоянии сплава.

**Калориметрические исследования.** На рисунке 3.9 представлены результаты калориметрических исследований. Спектр ДСК исходного образца с низкой концентрацией ТР на рисунке 3.9 отмечен индексом «0». Индексом «2» отмечен спектр ДСК образца после двух циклов РКУП. Видно, что на кривой «2» появляется экзопик площадью 140,5 Дж/кг в области температур 450–470 °С.

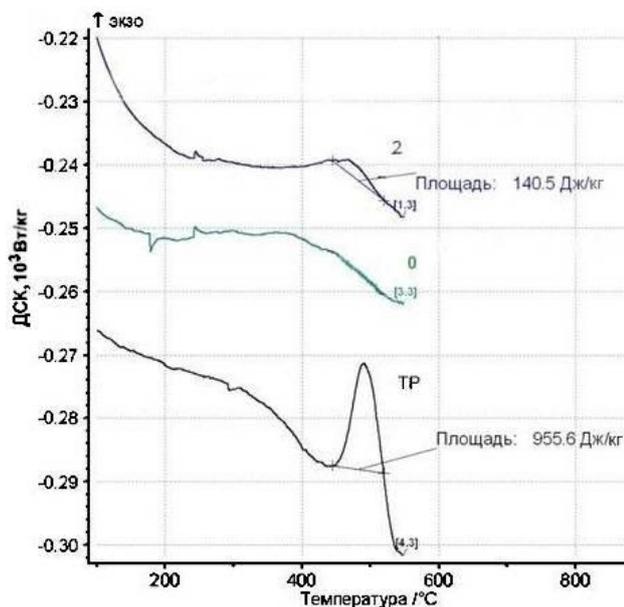


Рисунок 3.9 – Зависимость выделяемой энергии на единицу массы вещества от температуры нагрева для сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr: кривая ТР – эталонный образец в состоянии пересыщенного ТР, кривая 0 – образец в состоянии предельно низкой концентрации ТР, кривая 2 – образец после двух циклов РКУП

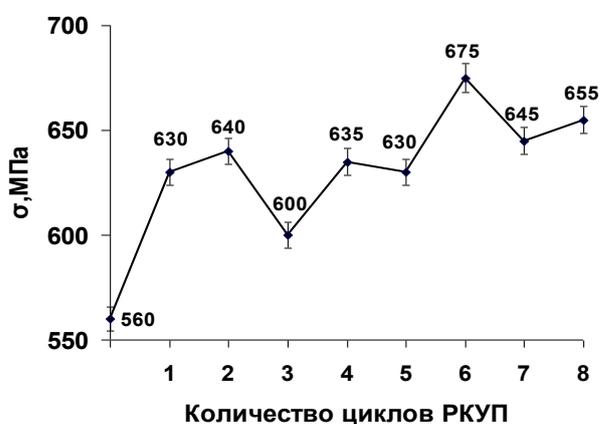
Из литературы известно, что уменьшение размера зерен или фрагментов при интенсивной пластической деформации эквивалентно увеличению протяженности границ различных типов. В результате процессы диффузии в материале ускоряются и, как следствие, возврат и рекристаллизация структуры происходят при более низких температурах. Согласно работам [172, 173, 174] для УМЗ меди с размером фрагментов 200-250 нм температура начала рекристаллизации находится в области 200 °С. Поэтому наблюдаемый в данном эксперименте пик не может быть связан с этими процессами.

Для определения природы пиков на кривых исследуемых состояний был снят спектр ДСК с эталонного образца (на рисунке 3.9 отмечен индексом «ТР»). Образец предварительно был подвергнут высокотемпературному отжигу при 1050 °С в течение одного часа с последующей закалкой в воду с целью создания крупнозернистой структуры с минимальной плотностью дислокаций и пересыщенным ТР. Тем самым при последующем нагреве в калориметре эталонного образца практически исключены эффекты дислокационного возврата, рекристаллизации и других возможных экзотермических процессов перестройки структуры. Следовательно, наблюдаемый экзопик в области 440–470 °С на кривой «ТР» площадью 956 Дж/кг является результатом термостимулированного распада твердого раствора.

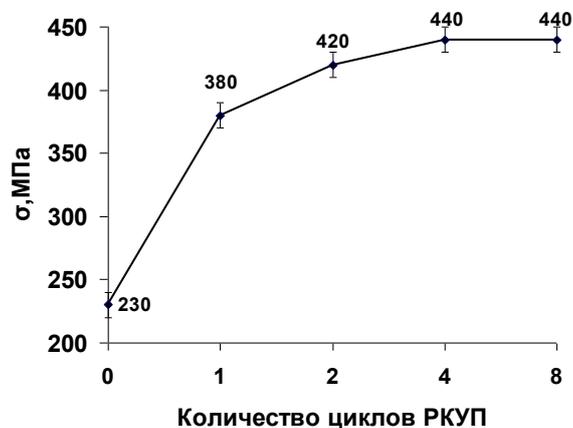
Совпадение положения экзопика на кривой «2» с областью температур экзопика на кривой «ТР» указывает на то, что он наиболее вероятно связан с распадом появившейся в условиях РКУП избыточной концентрации ТР, а не с другими термоактивируемыми процессами, такими как рекристаллизация или дислокационный возврат.

Таким образом, можно сделать предположение, что процесс деформационно-индуцированного растворения частиц обнаруживается уже при двух циклах РКУП.

**Влияние РКУП на физико-механические свойства сплава.** На рисунке 3.10 а приведена зависимость изменения предела прочности от количества циклов РКУП. Видно, что с ростом накопленной деформации прочность сплава растет, что можно объяснить накоплением дефектов, прежде всего - повышением плотности дислокаций. Наблюдается некоторая немонотонность изменения предела прочности, что, с одной стороны, связано с процессами дислокационного возврата в процессе деформации, приводящими к перераспределению дислокаций и формированию мало- и большеугловых границ, а, с другой стороны, возможно определяются термодинамически разнонаправленными фазовыми превращениями, происходящими с частицами вторых фаз. Для сравнения приведен график зависимости предела прочности от количества циклов РКУП для технической чистой меди (рисунок 3.10 б), на характер изменения которого могут оказывать влияние только процессы, связанные с дислокационными процессами.



а



б

Рисунок 3.10 – Изменение предела прочности в зависимости от количества циклов РКУП: а – сплав Cu-0,6Cr-0,1Zr, б – технически чистая медь марки М1

График изменения электропроводности сплава в ходе РКУП приведен на рисунке 3.11. Для того чтобы разделить влияние дефектной, в том числе дислокационной, структуры и процессов, определяемых фазовыми превращениями, приведен график и для технической чистой меди марки М1.

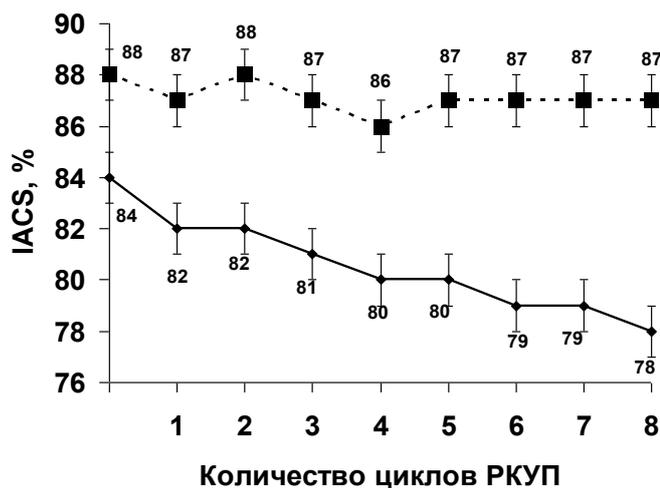


Рисунок 3.11 – Изменение электропроводности в зависимости от количества циклов РКУП: сплошная прямая – изучаемый хромоциркониевый сплав, пунктирная прямая – технически чистая медь марки М1

Аналогичное поведение электропроводности наблюдалось и на деформационно-упрочняемом сплаве Cu-0,1Sn, в котором также отсутствуют какие-либо фазовые превращения.

С увеличением накопленной деформации электропроводность меди и сплава Cu-0,1Sn изменяется в пределах 2 % от начального значения 88 % IACS, что, очевидно, происходит за счет увеличения дефектности структуры. В то же время электропроводность изучаемого сплава уменьшается практически линейно с 84 до 78 % IACS (рисунок 3.11 – сплошная линия).

Учитывая, что электропроводность чувствительна к искажениям кристаллической решетки, объяснить ее падение только увеличением дефектной структуры сложно, поскольку в меди, подвергнутой аналогичной обработке, таких изменений не наблюдается. Но в хромоциркониевом сплаве возможны процессы превращений вторых фаз и можно предположить, что причиной такого значительного падения электропроводности является процесс деформационно-индуцированного растворения частиц и формирование ТР. Однозначное подтверждение этого предположения можно получить, если проследить за изменением характеристик сплава при пост-деформационной термообработке.

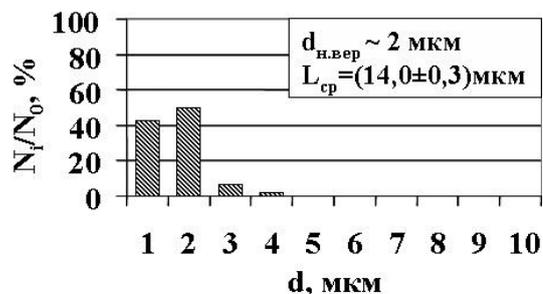
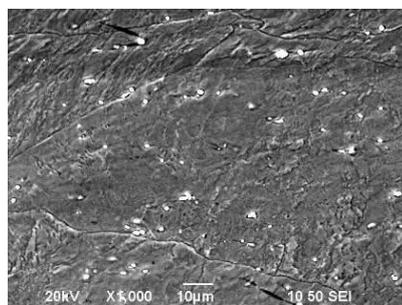
### 3.3 Пост-деформационный отжиг

Пост-деформационный отжиг для изучаемого класса дисперсионно-упрочняемых сплавов является важнейшим этапом достижения высокопрочного состояния. В дополнение к дислокационному упрочнению происходит упрочнение дисперсными частицами вторых фаз, которые выделяются при распаде твердого раствора. Одновременно восстанавливается кристаллическая решетка матрицы, что приводит к повышению электропроводности до значений типичных для крупнокристаллического состояния.

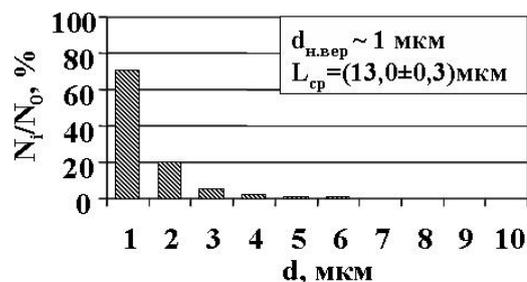
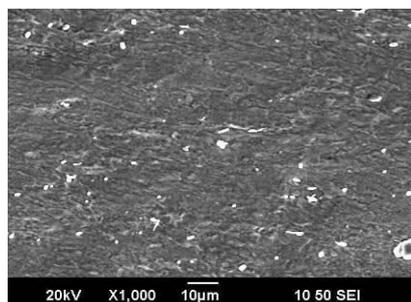
В данном эксперименте роль пост-деформационного отжига заключается в том, чтобы окончательно ответить на вопрос – действительно ли в условиях РКУП формируется твердый раствор легирующих элементов, появление которого возможно в сплаве  $\text{Cu-0,6Cr-0,1Zr}$  лишь в случае деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз в процессе ИПД.

**Влияние РКУП и пост-деформационного отжига на ансамбль частиц на мезоуровне(РЭМ).** На рисунке 3.12 представлены результаты исследования размеров и характеристик распределения частиц после РКУП и пост-деформационного отжига, полученные на мезоуровне в растровом электронном

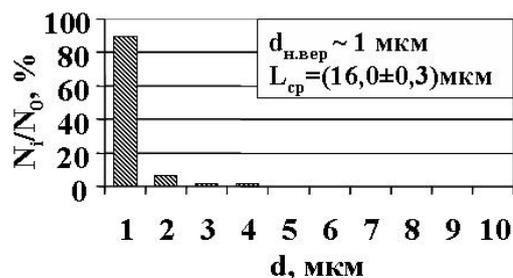
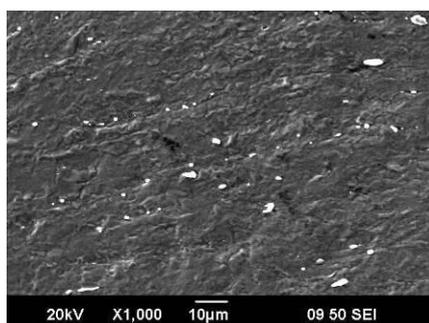
микроскопе. Особое внимание следует уделить не абсолютным значениям средних размеров частиц и средних расстояний между ними, а изменению характера распределения этих характеристик.



а



б



в

Рисунок 3.12 – Микрофотографии (РЭМ) и гистограммы распределения крупных частиц по размерам: а – состояние после двух циклов РКУП и пост-деформационного отжига, б – состояние после пяти циклов РКУП и пост-деформационного отжига, в – состояние после восьми циклов РКУП и пост-деформационного отжига

Хорошо видно, что общая тенденция распределения частиц по размерам такова, что ее плотность смещается в область меньших размеров. Однако появляются частицы значительных размеров – до 4 и 5 мкм. В целом, общая плотность частиц уменьшается после 2 и 8 циклов и последующего пост-деформационного отжига, о чем свидетельствует увеличение расстояния между частицами.

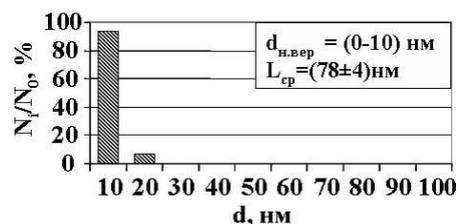
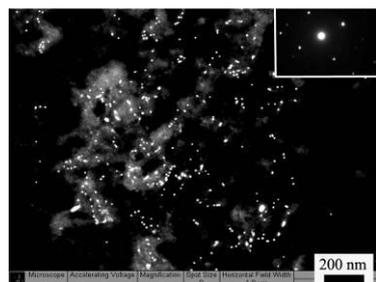
Даже в том случае, когда среднее расстояние между частицами не изменилось, например, после пяти циклов РКУП и последующего пост-деформационного отжига (сравнить рисунки 3.6 в и 3.12 б), на гистограмме хорошо видно, что плотность частиц менее 1 мкм увеличилась. Аналогичная закономерность просматривается и в образцах после восьми циклов РКУП и пост-деформационного отжига (сравнить рисунки 3.6 г и 3.12 в). Происходит уменьшение общей плотности частиц примерно в полтора раза, что соответствует увеличению среднего расстояния между частицами от 12 до 16 мкм, но при этом пик гистограммы смещается в область частиц малых размеров.

Совокупность полученных данных о кинетике изменений частиц, наблюдаемых на мезоуровне, свидетельствует о развитии процессов коагуляции и роста частиц при пост-деформационном отжиге. При этом важно понимать, что, возможно, именно благодаря процессам коагуляции стали видны и те мелкие частицы, которые в силу малых размеров и, соответственно, ограничений по разрешению РЭМ, не наблюдались на мезоуровне непосредственно после РКУП.

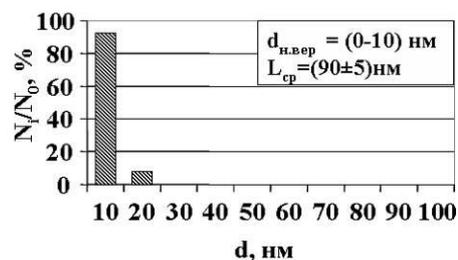
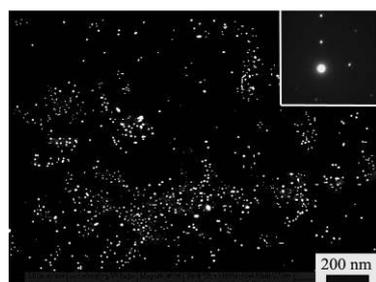
**Влияние РКУП и пост-деформационного отжига на ансамбль частиц на микроуровне (ПЭМ).** Результаты исследования размеров и распределения частиц после РКУП и пост-деформационного отжига, полученных при изучении экстракционных реплик в просвечивающем электронном микроскопе, представлены на рисунке 3.13.

Если сравнить данные, представленные на рисунках 3.8 и 3.13, то видно, что для всех исследуемых состояний наблюдается уменьшение среднего расстояния

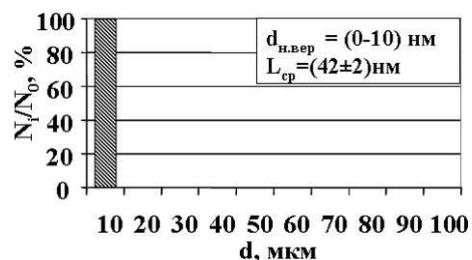
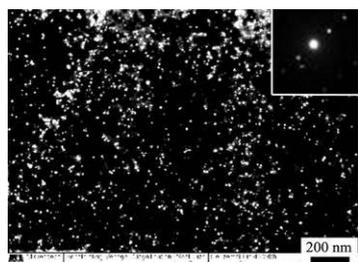
между частицами, что эквивалентно повышению плотности частиц размерами менее 10 нм – для образцов после 2 и 5 циклов РКУП – примерно в 2 раза, а после 8 циклов – в 9 раз. Единственным объяснением такого увеличения плотности частиц (появления большого количества именно мелких частиц) после постдеформационного отжига является увеличение концентрации твердого раствора в результате деформационно - индуцированного растворения частиц при РКУП.



а



б



в

Рисунок 3.13 – Микрофотографии (ПЭМ) и гистограммы распределения мелких частиц по размерам: а – состояние после двух циклов РКУП и постдеформационного отжига, б – состояние после пяти циклов РКУП и постдеформационного отжига, в – состояние после восьми циклов РКУП и постдеформационного отжига

Важно отметить, что в условиях ИПД характер распределения частиц по матрице существенно отличается от их распределения в условиях обычных, неинтенсивных деформаций. Детальное изучение структуры сплава показало, что в сплаве формируются плотно расположенные (примерно на расстоянии 200 нм) деформационные полосы сдвига.

В условиях деформации каждая такая сдвиговая полоса является источником большого количества вакансий. В процессе ИПД вблизи этой полосы сдвига формируются два встречных потока – вакансий и легирующих элементов. Можно предположить, что после завершения деформации вблизи полос сдвига формируется область с повышенной концентрацией легирующих элементов. При пост-деформационном отжиге происходит распад ТР, и полосы сдвига как бы декорируются мелкодисперсными выделениями частиц вторых фаз.

Данная ситуация иллюстрируется РЭМ микрофотографиями образцов после двух циклов РКУП (рисунок 3.14 а) и после двух циклов РКУП и старения (рисунок 3.14 б).

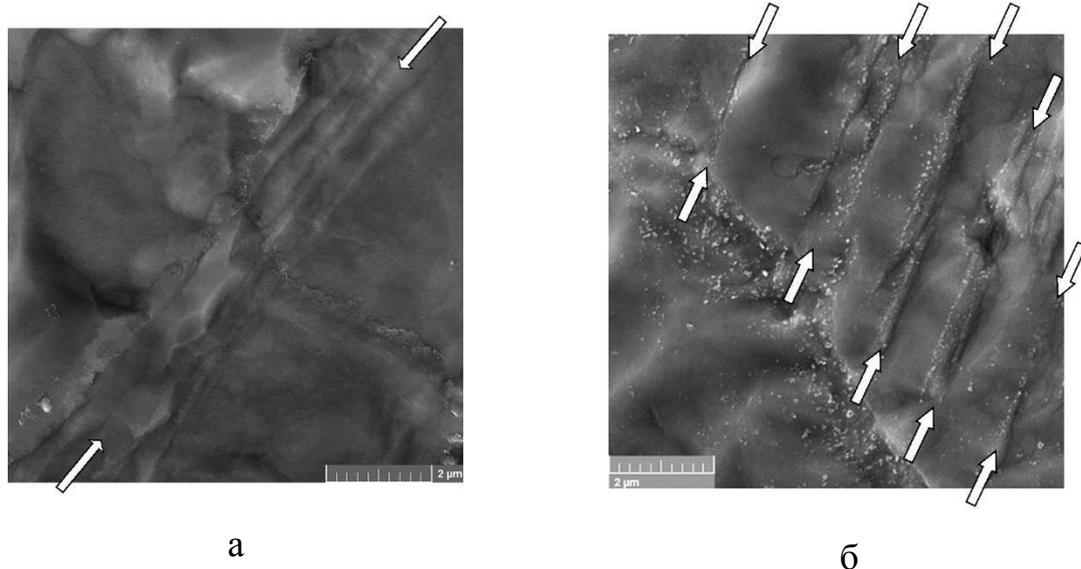


Рисунок 3.14 – Микрофотографии (РЭМ) распределения частиц в объеме металла: а – состояние после двух циклов РКУП, б – состояние после двух циклов РКУП и старения (стрелками указаны деформационные полосы)

После деформации частицы вторых фаз наблюдаются преимущественно по границам зерен, а полосы сдвига остаются свободными от частиц. После пост-деформационного отжига наблюдается множество мелких дисперсных частиц, выделившихся непосредственно вблизи полос сдвига, образованных при деформации. То есть, получено экспериментальное подтверждение того факта, что при ИПД вблизи полос сдвига формируется повышенная концентрация легирующих элементов, возможной причиной которой может быть либо захват атомов легирующих элементов атмосферами Коттрелла, либо формирование направленного диффузионного потока этих элементов навстречу потоку вакансий, генерируемому полосой сдвига. Таким образом, в результате взаимодействия фазовых превращений и микромеханизмов деформации происходит специфическое перераспределение легирующих элементов от частиц вторых фаз к особенностям деформационной структуры.

На основании совокупности полученных экспериментальных данных по изучению структуры исследуемых состояний можно сделать вывод о том, что при РКУП в сплавах системы Cu-Cr-Zr происходит деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз.

**Влияние РКУП и пост-деформационного отжига на функциональные свойства сплава.** Закономерности формирования физико-механических свойств сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr после РКУП и пост-деформационного отжига хорошо коррелируют с наблюдаемыми структурными изменениями. На рисунке 3.15 представлены зависимости изменения предела прочности от количества циклов РКУП и последующего пост-деформационного отжига. Сплошной линией на графиках представлены результаты измерения предела прочности для образцов после РКУП, пунктирной линией – для образцов после РКУП и пост-деформационного отжига. Видно, что для всех состояний наблюдается увеличение значений предела прочности после пост-деформационного отжига, что находится в хорошем соответствии с данными о структурном измельчении и особенностями эволюции дисперсных частиц.

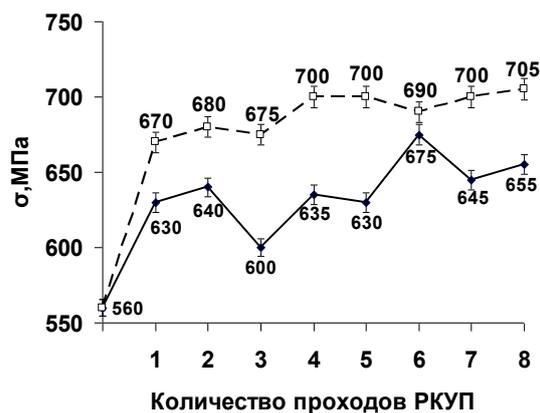


Рисунок 3.15 – Изменение предела прочности зависимости от количества циклов РКУП: сплошная линия – состояние после РКУП, пунктирная линия – после РКУП и пост-деформационного отжига

Изменение электропроводности образцов после РКУП и пост-деформационного отжига представлено на рисунке 3.16. Сплошной линией на графиках показаны результаты измерения электропроводности для образцов после РКУП, пунктирной линией – для образцов после РКУП и пост-деформационного отжига.

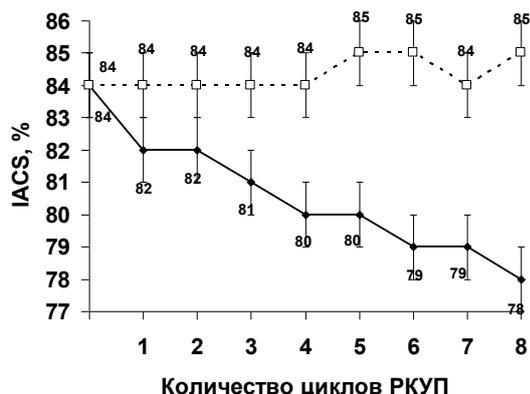


Рисунок 3.16 – Изменение электропроводности в зависимости от количества циклов РКУП: сплошная прямая – образцы после РКУП, пунктирная прямая – образцы после РКУП и пост-деформационного отжига

При пост-деформационном отжиге происходят процессы, способствующие восстановлению кристаллической решетки: с одной стороны, это возврат дислокационной структуры, приводящий к уменьшению плотности дислокаций и, соответственно, искажению решетки, с другой стороны, распад образовавшегося при ИПД твердого раствора, в результате которого атомы легирующих элементов выделяются в виде дисперсных упрочняющих частиц. Как следствие во всех случаях наблюдается восстановление электропроводности до значений исходного отожженного состояния.

### 3.4 Выводы по главе 3

1. Интенсивная пластическая деформация методом равноканального углового прессования сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, в исходном состоянии имеющего предельно низкую концентрацию твердого раствора, приводит к существенному измельчению структуры с размеров зерен  $47,2 \pm 1,5$  мкм до размеров фрагментов  $110 \pm 15$  нм.

2. Наблюдения дисперсных частиц на мезоуровне (частицы микронного размера) показали, что при РКУП происходит уменьшение расстояния между частицами с 18 до 12 мкм, что соответствует увеличению плотности частиц примерно в 2 раза. При пост-деформационном отжиге наблюдается устойчивая тенденция смещения распределения частиц по размерам в область более мелких частиц.

3. Анализ количественных характеристик частиц на микроуровне (частицы нанометрического размера) показал, что с увеличением накопленной деформации среднее расстояние между частицами уменьшается в два раза с 120 до 60 нм, что соответствует увеличению плотности частиц размером порядка 10 нм примерно в 4 раза. В результате последующего пост-деформационного отжига для всех

исследуемых состояний среднее расстояние между частицами продолжает уменьшаться, что эквивалентно повышению плотности частиц с размерами менее 10 нм для образцов после 2 и 5 циклов РКУП примерно в 2 раза по сравнению с исходным состоянием, а после 8 циклов – в 9 раз.

Единственным объяснением такого увеличения плотности частиц после пост-деформационного отжига может быть увеличение концентрации твердого раствора в результате деформационно-индуцированного растворения частиц при РКУП.

4. Калориметрические исследования показали, что на кривой ДСК образца в интервале температур 450–470 °С, характерных для протекания процесса распада ТР, после двух циклов РКУП появляется экзопик площадью 141 Дж/кг, не связанный с процессами возврата и рекристаллизации. Исходя из этого, можно сделать вывод, что процесс деформационно-индуцированного растворения частиц обнаруживается уже при двух циклах РКУП.

5. С увеличением накопленной деформации происходит увеличение прочности с 560 до 675 МПа после 8 циклов и одновременное монотонное падение электропроводности с 84 до 78% IACS. Пост-деформационный отжиг приводит к увеличению показателей прочности для 8 циклов на 50 МПа по сравнению с состоянием после РКУП и достигает 705 МПа, одновременно восстанавливается электропроводность до 84% IACS.

6. Наиболее вероятным объяснением комплекса наблюдаемых экспериментальных результатов может быть предположение о заметном повышении концентрации твердого раствора в процессе РКУП за счет деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз.

## ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ РКУП НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В СОСТОЯНИИ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Экспериментальные результаты, описанные в предыдущей главе, позволили установить наличие деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз при обработке методом РКУП сплава системы Cu-Cr-Zr в состоянии с низкой концентрацией ТР. Последнее обстоятельство позволило выявить эффект наиболее отчетливо, но, очевидно, оно также имеет существенное влияние на протекание фазовых превращений, каков бы ни был механизм смещения равновесия в условиях интенсивного деформирования. Поскольку высокая концентрация ТР может потенциально подавить деформационно-индуцированное растворение, вопрос о влиянии исходного состояния образцов сплава требует специального изучения

С этой целью был проведен специальный эксперимент, в котором начальное состояние образцов промышленного сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al было приготовлено путем закалки в воду после выдержки в течение 5 и 8 часов при температуре 1050 °С. Эта процедура создает в сплаве пересыщенный ТР с концентраций, зависящей от времени выдержки. Часть приготовленных таким способом образцов подвергалась ИПД методом РКУП (8 циклов), а остальные использовались в качестве контрольных. Предполагается установить, как разный уровень концентрации пересыщенного твердого раствора и разный ансамбль частиц вторых фаз влияет на процессы при РКУП и пост-деформационной термообработки и, как следствие, на формирование свойств сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al.

Далее все образцы подвергались отжигу, но, в отличие от предыдущего эксперимента, исследовался большой диапазон температур и времен выдержки,

чтобы найти оптимальные значения параметров и для деформированных, и для контрольных образцов.

Представлены результаты исследований физико-механических свойств и структуры сплава на разных этапах обработки, особое внимание уделено изучению эволюции ансамбля частиц для каждого состояния.

Экспериментальные результаты и их обсуждение представлены в статье [4А].

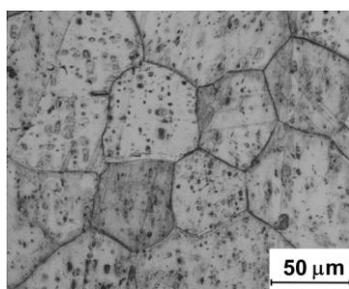
#### **4.1 Аттестация сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al с разным ансамблем частиц**

В результате предварительной высокотемпературной обработки сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al – выдержки при температуре 1050 °С в течение 5 и 8 часов с последующей закалкой в воду – были получены крупнозернистые (КЗ) образцы с разным ансамблем частиц вторых фаз и разной концентрацией ТР.

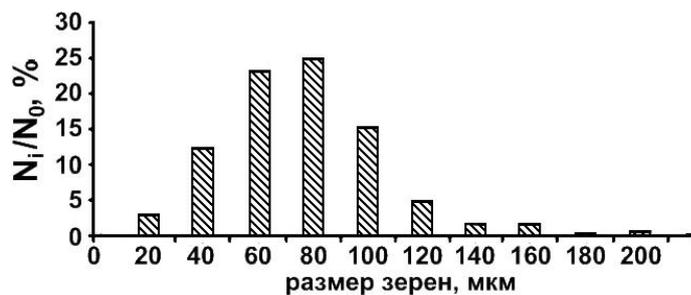
На рисунке 4.1 приведены микрофотографии, полученные методами оптической металлографии, структур КЗ образцов сплава после 5 и 8 часов отжига, и гистограммы распределения зерен по размерам.

Средний размер зерен для обоих состояний после 5 часов отжига составляет  $85\pm 4$  мкм, а после 8 часов –  $95\pm 4$  мкм (рисунок 4.1 б, г).

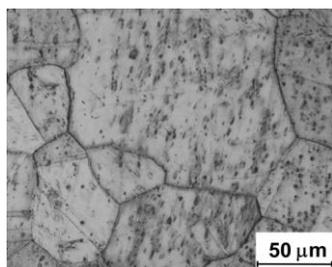
Измерение на мезоуровне (РЭМ) размеров частиц в КЗ состоянии после 5 и 8 часов отжига показало, что средние размеры близки и составляют  $4,0\pm 0,4$  и  $5,0\pm 0,4$  мкм, соответственно. Распределение мелких (менее 500 нм) частиц вторых фаз по размерам на микроуровне (ПЭМ) имеет бимодальный характер (рисунок 4.2 б, г).



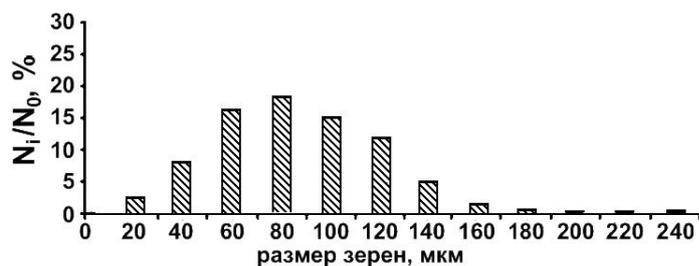
а



б



в



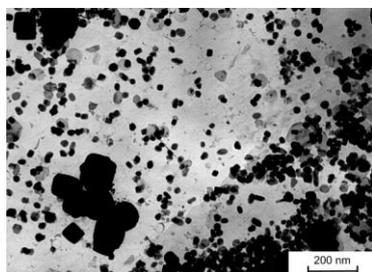
г

Рисунок 4.1 – Структура сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после предварительной высокотемпературной термообработки: а, в – ОМ структуры, выдержка 5 и 8 часов, соответственно, б, г – гистограммы распределения зерен по размерам выдержка 5 и 8 часов, соответственно

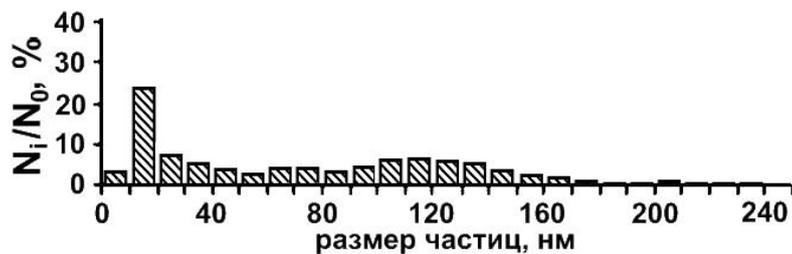
После 5 часов отжига пики наблюдаются в области 20 и 120 нм, после 8 часов – 10 и 85 нм. Плотность частиц мало различается – среднее расстояние между ними  $290 \pm 9$  и  $320 \pm 9$  нм для состояния после 5 и 8 часов отжига. Видно, даже продолжительный отжиг при  $1050^\circ\text{C}$  не привел к полному растворению всех частиц, находящихся в сплаве.

В исходном состоянии проводимость образцов после 5 часов отжига составила  $50 \pm 2$  % IACS, после 8 часов –  $41 \pm 2$  % IACS. Столь низкое значение электропроводности объясняется высокой концентрацией ТР. При близких характеристиках размера зерен на электропроводность сплава влияет только концентрация ТР, поэтому по значению электропроводности можно косвенно оценить относительную концентрацию ТР. Как и следовало ожидать,

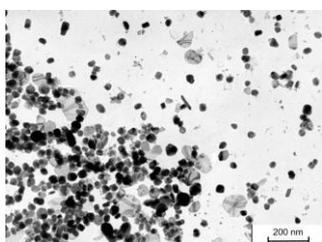
концентрация ТР в образце после 8 часов отжига больше, чем в образце после 5 часов отжига.



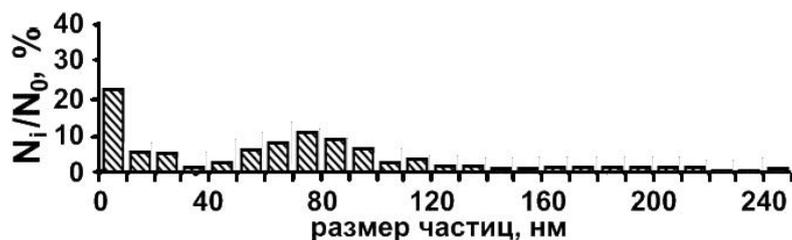
а



б



в



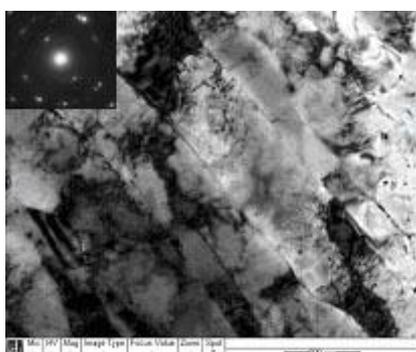
г

Рисунок 4.2 – Микрофотографии (ПЭМ) и гистограммы распределения по размерам мелких частиц вторых фаз: а, б – предварительная высокотемпературная термообработка в течение 5 часов, в, г – термообработка в течение 8 часов

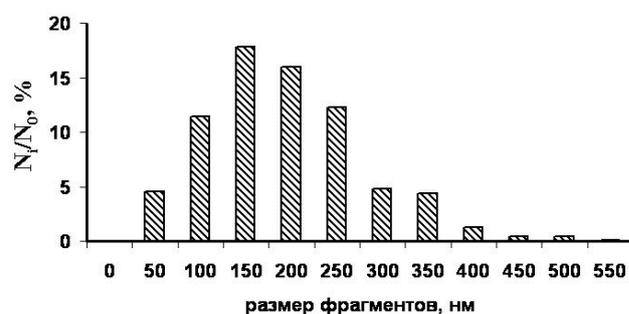
В результате проведения предварительной высокотемпературной термообработки (ТО) были получены два КЗ состояния с различной концентрацией ТР и различным ансамблем частиц вторых фаз. В состоянии с предварительной ТО в течение 8 часов частицы более мелкие.

## 4.2 Влияние РКУП на эволюцию структуры и ансамбля частиц вторых фаз

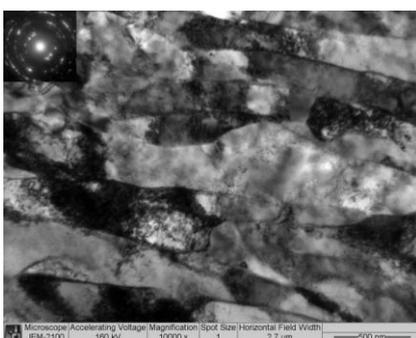
**Влияние РКУП на структуру сплава.** На рисунке 4.3 представлена микроструктура сплава после предварительной высокотемпературной термообработки и 8 циклов РКУП. Формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) структура: размер фрагментов для образцов после 5 и 8 часов предварительной ТО составил  $170 \pm 4$  нм и  $150 \pm 4$  нм.



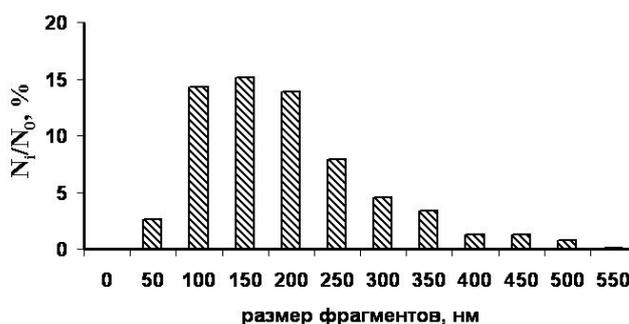
а



б



в

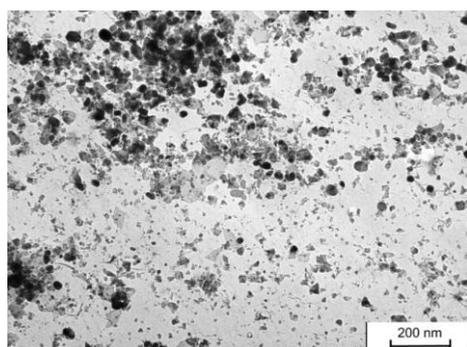


г

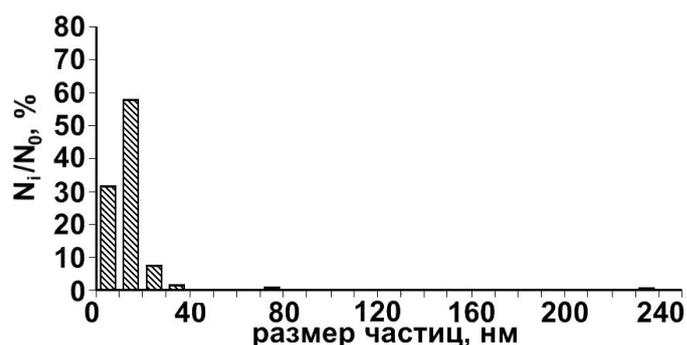
Рисунок 4.3 – Микроструктура сплава после РКУП: а, в – ПЭМ структуры, выдержка 5 и 8 часов, б, г – гистограммы распределения фрагментов по размерам 5 и 8 часов

**Влияние РКУП на эволюцию частиц вторых фаз.** На рисунке 4.4 приведены микрофотографии экстракционных реплик, наблюдаемых в просвечивающем электронном микроскопе, и гистограммы распределения частиц по размерам.

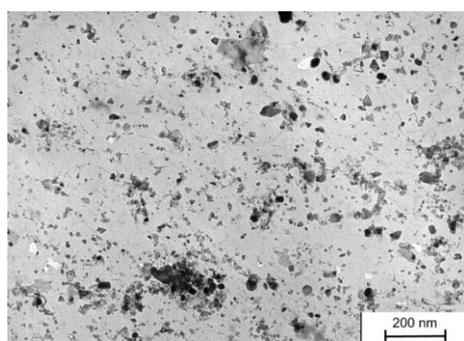
В состоянии после предварительной высокотемпературной ТО (5 часов) и последующем РКУП средний размер частиц стал равным  $18 \pm 2$  нм. Частицы размером 120 нм и более практически отсутствуют, а доля частиц, приходящихся на пик 20 нм, увеличилась примерно в 2 раза (рисунок 4.2 б и 4.4 б). Плотность частиц изменилась незначительно – среднее расстояние между частицами возросло с  $290 \pm 9$  нм до  $330 \pm 6$  нм.



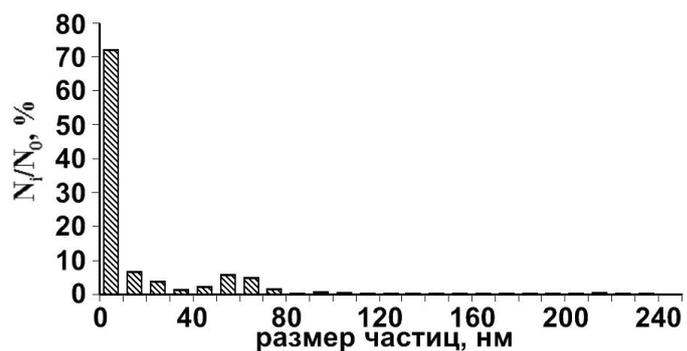
а



б



в



г

Рисунок 4.4 – Микрофотографии (ПЭМ) и гистограммы распределения по размерам мелких частиц вторых фаз: а, б – предварительная высокотемпературная термообработка в течение 5 часов и РКУП, в, г – предварительная высокотемпературная термообработка в течение 8 часов и РКУП

Для второго состояния сохраняется бимодальность. Пик в области 85 нм (состояние после высокотемпературной обработки) смещается в область меньших размеров 60 нм (рисунок 4.2 г и 4.4 г). Пик мелких частиц 10 нм сохраняет свое положение, но доля частиц увеличивается в 3 раза (с 25 до 75%). Среднее расстояние между частицами увеличивается с  $320\pm 9$  нм до  $470\pm 7$  нм, что эквивалентно уменьшению плотности частиц примерно в 2 раза.

Увеличение количества мелких частиц вполне ожидаемо и обуславливается протеканием при РКУП процесса деформационно-стимулированного распада ТР. Исчезновение на диаграмме пика, соответствующего частицам размером в 120 нм в состоянии после 5 часов предварительной высокотемпературной термообработки и РКУП и смещение пика, приходящегося на более крупные частицы, для состояния после 8 часов предварительной высокотемпературной ТО и РКУП, может быть следствием действия двух процессов: механической фрагментации или деформационно-индуцированного растворения частиц. Однозначно ответить, какой из процессов является причиной такой эволюции, на основании представленных экспериментальных данных на этом этапе обработки образцов не представляется возможным.

Установить наличие деформационно-индуцированного растворения интерметаллидных частиц, не растворившихся даже при высокотемпературных отжигах, и определить соотношение интенсивности этого процесса с процессом деформационно-стимулированного распада ТР можно по изменению концентрации ТР.

Электропроводность в обоих состояниях после РКУП уменьшается – с  $50\pm 2\%$  в состоянии после 5 часов отжига и с  $41\pm 2\%$  в состоянии после 8 часов отжига до одинакового значения  $31\pm 1\%$  IACS. Уменьшение электропроводности нельзя объяснить искажениями кристаллической решетки в УМЗ структуре с большим количеством дефектов, поскольку аналогичная обработка технически чистой меди не приводит к столь существенному уменьшению электропроводности. Кроме того, как будет показано ниже, пост-деформационный отжиг существенно

повышает электропроводность при сохранении УМЗ структуры. Таким образом, снижение электропроводности указывает на увеличение концентрации ТР за счет деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз.

Оценить соотношение эффектов деформационно-индуцированного растворения частиц и деформационно-стимулированного распада ТР, приводящих к изменению его концентрации в процессе РКУП, можно, изучая изменения физико-механических свойств при пост-деформационном отжиге. Большая концентрация ТР соответствует большему приросту прочности и электропроводности. Используя исходные КЗ состояния как базис для сравнения, можно судить об изменении концентрации ТР при РКУП сплава.

### **4.3 Пост-деформационный отжиг**

Пост-деформационный отжиг проводился на двух типах образцов, отличающихся по характеристикам структуры матрицы и ансамбля частиц вторых фаз. Первый тип – контрольные КЗ образцы, прошедшие только предварительную высокотемпературную термообработку с разным временем выдержки, различающиеся концентрацией пересыщенного твердого раствора и характеристиками ансамблей частиц, соответственно – 2 вида КЗ образцов. Второй тип образцов – УМЗ образцы, прошедшие предварительную высокотемпературную термообработку с разным временем выдержки и последующим РКУП (8 циклов), также с различными характеристиками ансамблей частиц, но более мелких, также – 2 вида УМЗ образцов.

На рисунке 4.5 приведены гистограммы изменения микротвердости в зависимости от времени отжига (от 10 минут до 600 минут) для каждой из исследуемых температур (250, 350, 400, 450 и 500 °С) и для всех вышеописанных образцов. Гистограммы для КЗ и УМЗ состояний после 5 часов предварительной высокотемпературной ТО представлены левым столбцом на рисунке 4.5 а,

гистограммы для КЗ и УМЗ состояний после 8 часов – правым столбцом на рисунке 4.5 б.

В КЗ состоянии образцы имеют пересыщенный ТР легирующих элементов, созданный за счет термического растворения частиц вторых фаз. Отжиг КЗ образцов приводит к увеличению микротвердости за счет протекания единственно возможного процесса – термостимулированного распада ТР.

Здесь следует отметить, что в отличие от традиционных режимов предварительной высокотемпературной термообработки, когда время выдержки составляет 1 час, существенное увеличение времени до 5 и 8 часов в условиях данного эксперимента было выбрано с целью обеспечения максимального растворения интерметаллидных частиц, которые не растворяются в условиях обычной термообработки. Этот прием позволил получить состояния с минимальным содержанием частиц и максимально пересыщенным ТР, что подтверждается данными по электропроводности.

При отжиге УМЗ образцов реализуются процессы, результат влияния которых на микротвердость различен. Возврат дислокационной структуры, а также протекание процесса коалесценции частиц по механизму Оствальда должны приводить к снижению микротвердости, а термостимулированный распад ТР, обеспечивающий выделение большого количества мелкодисперсных упрочняющих частиц вторых фаз, - наоборот к его увеличению.

На рисунке 4.5 можно видеть, что при некоторых режимах отжига наблюдается преобладание процесса возврата структуры над процессом распада твердого раствора. Поэтому режим старения с целью достижения максимальных показателей микротвердости необходимо оптимизировать для КЗ и УМЗ образцов.

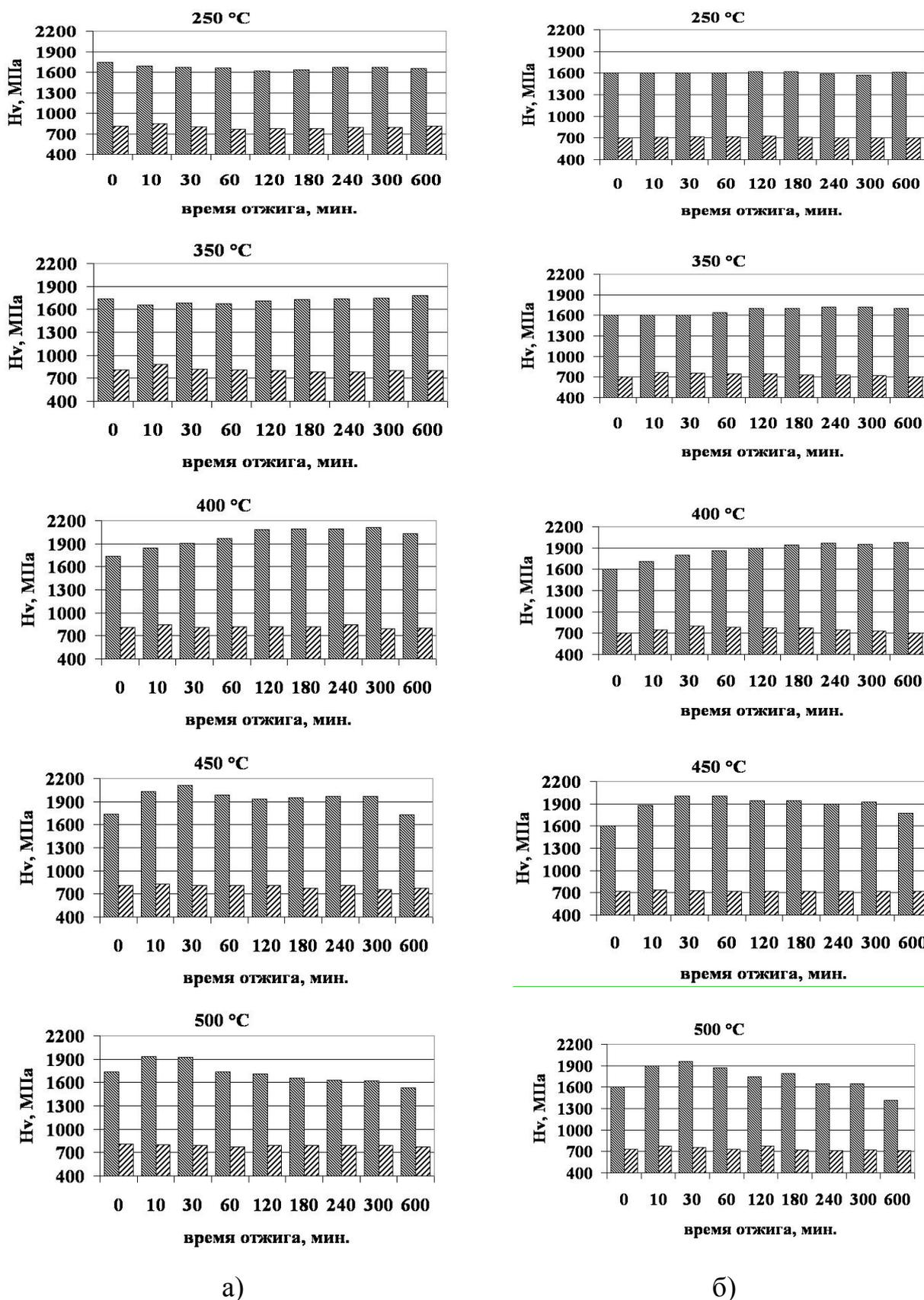


Рисунок 4.5 Зависимость микротвердости от времени старения (■ – УМ3 образцы, ▨ – К3): а – предварительная высокотемпературная термообработка 5 часов, б – предварительная высокотемпературная термообработка 8 часов

Максимальное значение микротвердости контрольных образцов после 5 и 8 часов высокотемпературной ТО было достигнуто при 350 °С в течение 20 минут и составило 720 МПа, а соответствующий прирост микротвердости – 70 МПа. Для деформированных образцов максимальное значение микротвердости при 450 °С в течении 30 минут составило 2110 и 2000 МПа для образцов после 5 и 8 часов предварительной ТО, соответственно, а прирост микротвердости достиг значения 370 и 400 МПа.

В образцах контрольной группы из-за длительности предварительной ТО плотность структурных дефектов и, соответственно, плотность мест зарождения частиц вторых фаз снижена, и при пост-деформационной термообработке формируются частицы бóльшего размера с бóльшим расстоянием между ними, что и определяет небольшое увеличение микротвердости.

В деформированных УМЗ образцах обеспечивается высокая плотность мест зарождения частиц вторых фаз вследствие высокой плотности структурных дефектов и частиц, образовавшихся в результате деформационно-стимулированного распада исходного пересыщенного ТР. Но при этом необходимо учесть, что при пост-деформационном отжиге происходят и процессы возврата структуры, приводящие к уменьшению микротвердости.

Таким образом, наблюдаемую значительную разницу в величине эффекта увеличения микротвердости контрольных и деформированных образцов нельзя объяснить только разным структурным характеристикам образцов без привлечения предположения о существенном отличии концентрации ТР, которая увеличилась в образцах при обработке методом РКУП. Это предположение хорошо коррелирует с данными об изменениях электропроводности, значения которой для деформированных образцов по сравнению с контрольными уменьшилось до 31% IACS, а для образцов из технической чистой меди после аналогичной обработки остались неизменными.

Пост-деформационный отжиг при оптимальных параметрах увеличил проводимость контрольных и деформированных образцов до одинакового в пределах погрешности значения  $72 \pm 2$  % IACS. Более низкое, чем в предыдущем эксперименте (см. главу 3), значение обусловлено примесью алюминия, имеющего значительную растворимость в меди при низких температурах. Подвергнутые ИПД образцы после отжига остались ультрамелкозернистыми. Следовательно, можно утверждать, что изменения электропроводности данного сплава при закалке, ИПД и последующем отжиге связаны, прежде всего, с изменениями концентрации ТР и, что эта концентрация в ходе ИПД возрастает.

ИПД увеличивает плотность вакансий, дислокаций и других дефектов, что приводит к ускорению диффузии и, как следствие, выделению частиц из пересыщенного ТР. Этот процесс известен как деформационно-стимулированный распад. Таким образом, при наличии неравновесной избыточной концентрации ТР в ходе ИПД кроме деформационно-индуцированного растворения имеет место и кинетически обратный процесс выделения частиц. Противоположная направленность растворения и выделения в общем случае не означает возможность их рассмотрения как единого процесса, меняющего направление в зависимости от совокупности структурных и термодинамических параметров. Такая точка зрения может оказаться слишком упрощенной для исследуемого сплава, в котором присутствуют частицы вторых фаз различного химического состава. Вследствие разницы в механических и термодинамических свойствах обмен атомами легирующих элементов между индивидуальными фазами и ТР может иметь разную интенсивность и даже знак, из-за чего процесс растворения-выделения не сведется только к уменьшению или увеличению числа (суммарного объема) частиц, присутствующих в сплаве, но и создаст массоперенос между индивидуальными фазами.

**Анализ структуры максимально упрочненного состояния.** Максимальное значение микротвердости достигается как в случае промышленной обработки [13, 20], так и в случае УМЗ состояния с предварительной высокотемпературной ТО в

течение 5 часов и 8 часов, при 450°C. Однако в первом случае (5 часов) микротвердость УМЗ образцов несколько выше по абсолютному значению, чем для второго случая, и составляет 2110 МПа (рисунок 4.5). То есть этот режим обработки более предпочтителен.

Анализ эволюции ансамблей частиц в УМЗ образцах позволяет объяснить полученные высокие показатели микротвердости.

Гистограммы распределения частиц по размерам для двух УМЗ состояний, различающихся временем выдержки в условиях предварительной высокотемпературной ТО (5 и 8 часов), для ситуации после РКУП с последующим пост-деформационным отжигом при температуре 450°C приведены на рисунке 4.6. Средний размер частиц после отжига при 450°C составил  $20 \pm 8$  нм и  $25 \pm 6$  нм для образцов после 5 и 8 часов предварительной высокотемпературной ТО соответственно. Расстояние между ними составило  $150 \pm 4$  нм и  $225 \pm 5$  нм, что соответствует увеличению плотности частиц примерно в четыре раза, по сравнению с состояниями после РКУП (рисунок 4.4).

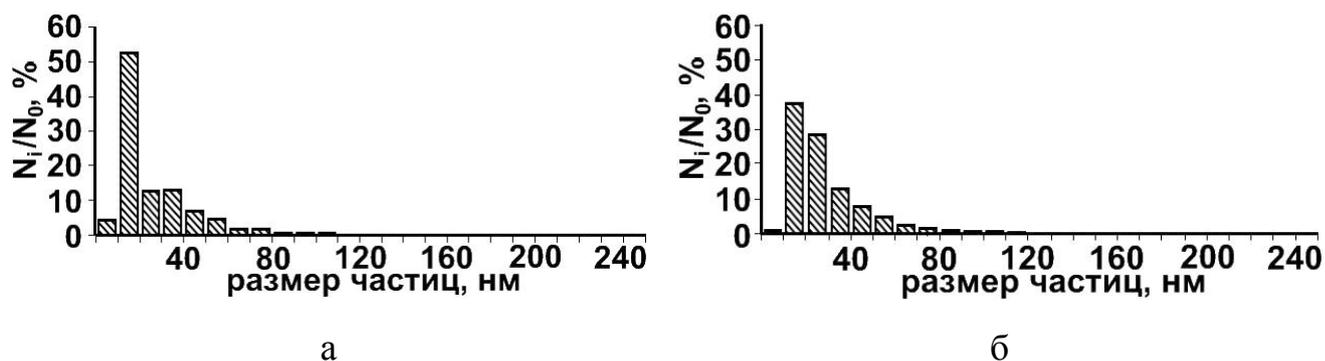


Рисунок 4.6– Распределение по размеру частиц для состояний: а – предварительная высокотемпературная термообработка в течение 5 часов, РКУП и старение при 450 °С в течение 30 минут, б –предварительная высокотемпературная термообработка в течение 8 часов, РКУП и старение при 450 °С в течение 30 минут

Таким образом, при равноканальном угловом прессовании сплава системы Cu-Cr-Zr происходит деформационно-индуцированное растворение интерметаллидных частиц, вероятно, в сочетании с механической фрагментацией крупных частиц, сохранившихся даже после длительного высокотемпературного отжига. В результате при пост-деформационном отжиге происходит распад вновь образованного ТР, плотность мелкодисперсных упрочняющих частиц возрастает в 5 раз, что приводит к существенному увеличению микротвердости.

#### 4.4 Выводы по главе 4

1 Длительной выдержкой при температуре 1050 °С в течение 5 и 8 часов с последующей закалкой получено два крупнозернистых (КЗ) состояния. Проводимость образцов после 5 часов отжига составила  $50 \pm 2$  % IACS, после 8 часов –  $41 \pm 2$  % IACS. При равных структурных параметрах, на электропроводность сплава в КЗ состоянии влияет только концентрация ТР. Следовательно, концентрация ТР в образце после 8 часов отжига больше, чем в образце после 5 часов отжига.

2 После РКУП образцов в состоянии максимально пересыщенного ТР с сохранившимися интерметаллидными частицами наблюдается не только измельчение структуры с 85–95 мкм до 150–170 нм, но одновременно происходит заметное уменьшение плотности крупных интерметаллидных частиц и увеличение количества мелких частиц (менее 10 нм).

3 При пост-деформационной термообработке при оптимальной температуре 450°С крупнозернистых образцов наблюдается небольшое увеличение размеров крупных (40-60 нм) частиц в результате Оствальдовского созревания, а в УМЗ образцах (после РКУП) практически в 4 раза повышается плотность мелких

частиц (менее 20 нм) – расстояние между ними уменьшается с 330 и 470 нм до 150 и 225 нм.

4 Микротвердость КЗ образцов после пост-деформационного отжига повышается не более чем на 20–70 МПа, а микротвердость УМЗ образцов на 370–400 МПа. Пост-деформационный отжиг приводит к повышению электропроводности с  $31 \pm 1$  % IACS до  $72 \pm 2$  % IACS при сохранении УМЗ структуры в образцах, подвергнутых РКУП. Единственным объяснением таких структурных изменений может быть процесс деформационно-индуцированного растворения интерметаллидных частиц в ходе РКУП.

5 Установлено, что независимо от степени пересыщенности ТР в состоянии перед РКУП, оптимальный режим пост-деформационного отжига одинаков: максимальное увеличение микротвердости до 2110 и 2000 МПа достигается после пост-деформационного отжига при 450 °С в течение 30 минут.

## Глава 5 ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr

В предыдущих главах доказано наличие процесса деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз в сплавах системы Cu-Cr-Zr в разных исходных состояниях при обработке методом РКУП.

В реальных условиях фазовый состав сплава характеризуется наличием пересыщенного ТР и частиц вторых фаз разного состава и степени метастабильности. В этих условиях возможно осуществление всех трех процессов, определяющих эволюцию частиц вторых фаз: механической фрагментации, деформационно-стимулированного распада твердого раствора и деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз.

Чувствительность частиц к каждому из этих процессов зависит от состава и морфологии, поэтому следует ожидать различия в поведении подансамблей частиц разного состава в ходе предварительного отжига, ИПД и пост-деформационного отжига. Поскольку процессы деформационно-стимулированного распада ТР и деформационно-индуцированного растворения частиц кинетически разнонаправлены, их суммарный эффект для частиц разного состава может отличаться по знаку.

В составе сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al содержатся частицы вторых фаз различных составов. В данной главе представлены результаты исследования эволюции его структуры и свойств в ходе обработки, за основу которой взята промышленная трехстадийная схема с заменой обычной холодной деформации на комплексную ИПД, сочетающую РКУП, кузнечную протяжку и волочение.

Описываются электронномикроскопические исследования эволюции всех наблюдаемых групп частиц вторых фаз, отличающихся по составу и морфологическим признакам, приведены данные изучения структуры сплава методами EBSD-анализа (РЭМ) и рентгеноструктурного анализа, а также

результаты механических испытаний на растяжение. Проведен расчет вкладов различных механизмов упрочнения сплава, позволивший выделить доминирующий механизм упрочнения.

Часть экспериментальных результатов данной главы, касающаяся получения электроннограмм на ПЭМ, проверки идентификации частиц по методике расчета электронограмм с использованием постоянной прибора (ПЭМ) и определения химического состава методом энергодисперсионного анализа в ПЭМ и РЭМ представлены в статье [5А].

### **5.1 Влияние предварительной высокотемпературной обработки на формирование структуры и ансамбля частиц вторых фаз сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al**

**Структура сплава после промышленной обработки (ПО).** Структура сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после промышленной обработки – крупнозернистая со средним размером зерна  $34\pm 4$  мкм. Наблюдается металлографическая текстура – коэффициент вытянутости зерен равен 3 (рисунок 5.1).

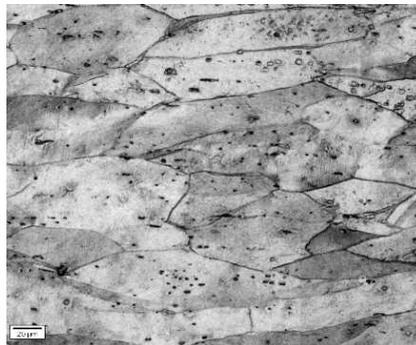
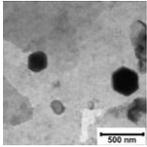
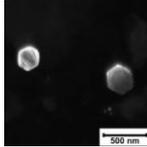
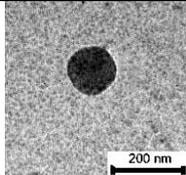
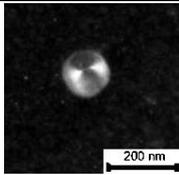
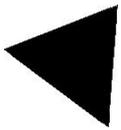
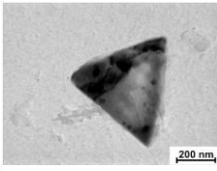
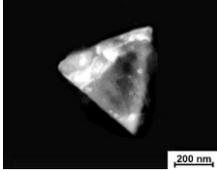
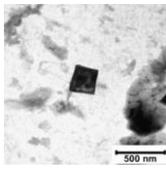
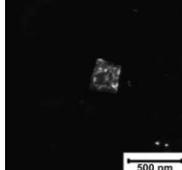
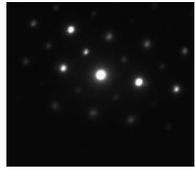
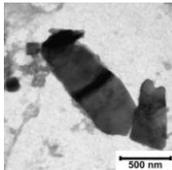
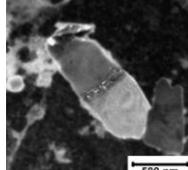
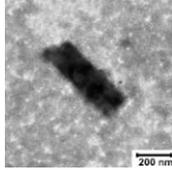
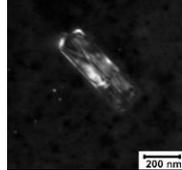


Рисунок 5.1 – Структура сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после ПО (ОМ)

Ансамбль дисперсных частиц, наблюдаемый на микроуровне в ПЭМ, характеризуется средним размером равным  $82 \pm 6$  нм и средним расстоянием между частицами  $400 \pm 30$  нм. Частицы отличаются по составу и коррелирующим с ним морфологическим признакам. Идентификация частиц проводилась с использованием экстракционных реплик двумя методами – по электронограммам и методом энергодисперсионного анализа непосредственно в колонне ПЭМ, результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Распределение частиц по морфологическим признакам

Форма частиц	Состав частиц	Светлое поле	Темное поле	Электронограмма
	$\text{Cu}_3\text{Al};$ $\text{Cu}_4\text{Al}; \text{CuAl}; \text{Al}_2\text{Zr};$			
	$\text{Al}_3\text{Zr}_5; \text{Cu}_5\text{Zr}; \text{CuCr}$			
	$\text{AlCrZr}$			
	$\text{ZrAl}_2; \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$			
	$\text{CuCr}_4$			
	$\text{ZrAl}_3; \text{Zr}_2\text{Al}_3; \text{Cr}$			

Микроструктурный фазовый анализ показал, что в сплаве присутствует несколько видов частиц: частицы  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Al}$ ,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Al}_2\text{Zr}$  шестигранной формы, частицы стержневидной формы (пластинчатые в работе [54]) состава  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{Cr}$ , квадратные частицы –  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ , треугольные частицы  $\text{AlCrZr}$ , сферические частицы –  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{CuCr}$ , а также эллипсоидные частицы  $\text{CuCr}_4$  (таблица 5.1). Похожие частицы описаны в работах [11, 27, 28, 35, 36, 41-54].

**Высокотемпературная обработка.** Высокотемпературная термообработка – выдержка при  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа с последующей закалкой в воду – проводилась с целью создания пересыщенного твердого раствора. На рисунке 5.2 представлена зеренная структура сплава после такой обработки. Структура стала равноосной, хорошо видны двойники отжига, средний размер зерна практически не изменился.

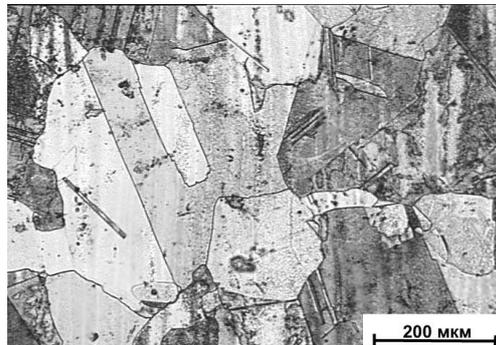


Рисунок 5.2 – Структура сплава  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$  после высокотемпературной обработки (РЭМ)

Размер частиц вторых фаз всех выделенных групп уменьшился. В таблице 5.2 стрелками показано направление изменения размера частиц: в данном случае уменьшения – стрелки направлены вниз. В этом состоянии медно-алюминиевые частицы шестигранной формы не наблюдаются. Это вполне соответствует диаграмме состояния  $\text{Cu-Al}$  – при нагреве до  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  происходит полное растворение алюминия в меди и образуется  $\alpha$ -твердый раствор [29]. Общий

средний размер всех частиц уменьшается до значения  $42 \pm 5$  нм, при этом интервал наиболее вероятных значений приходится на 30 нм - доля частиц в данном размерном диапазоне составляет более 70% от общего количества. Среднее расстояние между частицами увеличивается до  $440 \pm 20$  нм, что свидетельствует об уменьшении плотности частиц.

Таблица 5.2 – Влияние видов обработки на размер частиц вторичных фаз.

Средние размеры частиц, нм

Форма частиц	Состав частиц	Состояние поставки	Закалка	Комплексная ИПД	Пост-деформационный отжиг
	$\text{Cu}_3\text{Al}$ ; $\text{Cu}_4\text{Al}$ ; $\text{CuAl}$ $\text{Al}_2\text{Zr}$ ;	$125 \pm 4$		$155 \pm 5$	$32 \pm 3 \downarrow$
	$\text{Al}_3\text{Zr}_5$ ; $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ; $\text{CuCr}$	$60 \pm 4$	$35 \pm 3 \downarrow$	$60 \pm 4 \uparrow$	$38 \pm 3 \downarrow$
	$\text{AlCrZr}$	$83 \pm 4$	$53 \pm 3 \downarrow$	$38 \pm 4 \downarrow$	$18 \pm 3 \downarrow$
	$\text{ZrAl}_2$ $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$	$88 \pm 5$	$67 \pm 4 \downarrow$	$69 \pm 3$	$27 \pm 4 \downarrow$
	$\text{CuCr}_4$	$96 \pm 5$	$52 \pm 4 \downarrow$	$37 \pm 3 \downarrow$	$8 \pm 4 \downarrow$
	$\text{ZrAl}_3$ ; $\text{Zr}_2\text{Al}_3$ ; $\text{Cr}$	$98 \pm 4$	$37 \pm 4 \downarrow$	$62 \pm 5 \uparrow$	$40 \pm 4 \downarrow$

\*Стрелками показано направление изменений.

В результате проведенной высокотемпературной термообработки в сплаве  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$  было сформировано состояние с пересыщенным твердым раствором легирующих элементов в медной матрице и ансамблем различных частиц вторых фаз.

## 5.2 Эволюция структуры сплава и ансамбля частиц вторых фаз в ходе комплексной ИПД и пост-деформационной термообработки

**Влияние комплексной ИПД на структуру сплава.** В данном эксперименте интенсивная пластическая деформация была комплексной: метод РКУП был дополнен кузнечной протяжкой (К) и волочением (В).

РКУП привело к измельчению структуры сплава. Средний размер фрагментов после четырех циклов РКУП составил 350–420 нм, после восьми циклов РКУП – 150–200 нм. На рисунке 5.3 показана структура после 4 и 8 циклов РКУП, белыми окружностями отмечены дисперсные частицы.

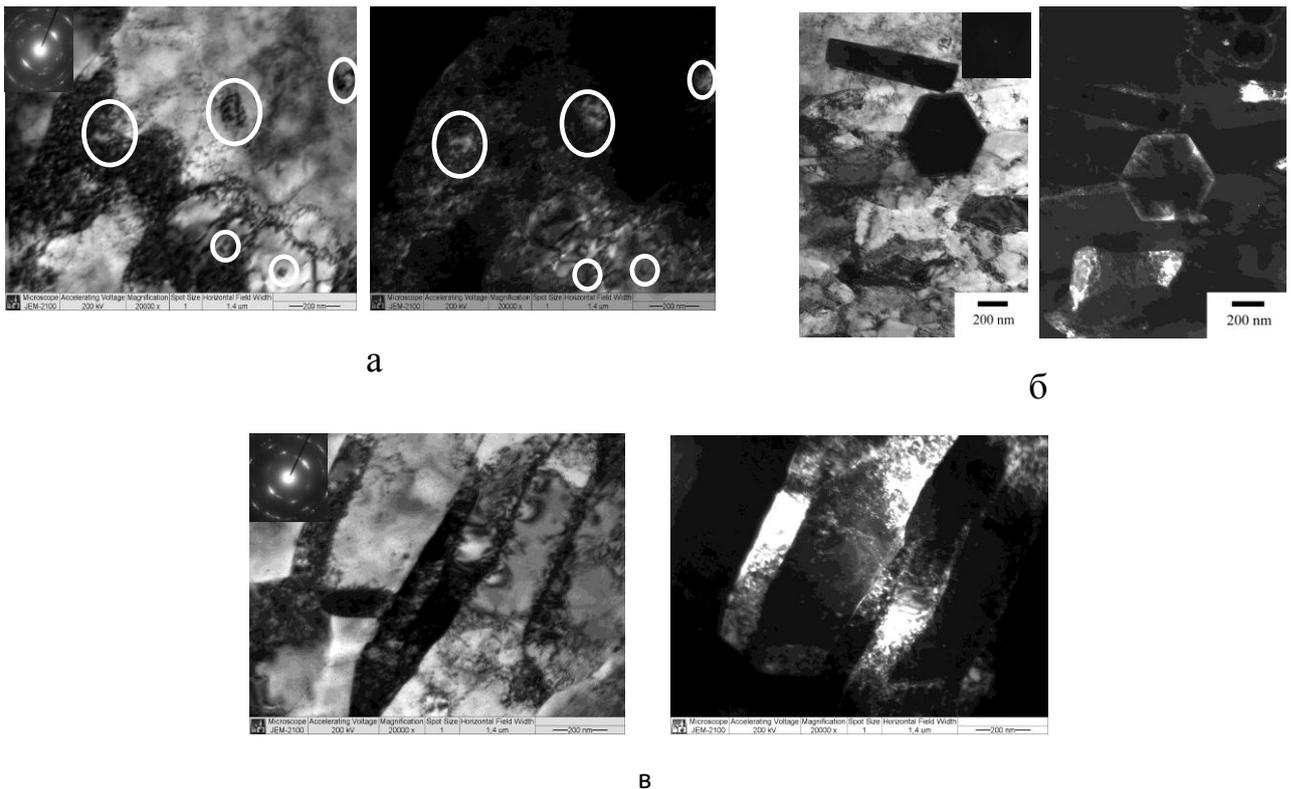
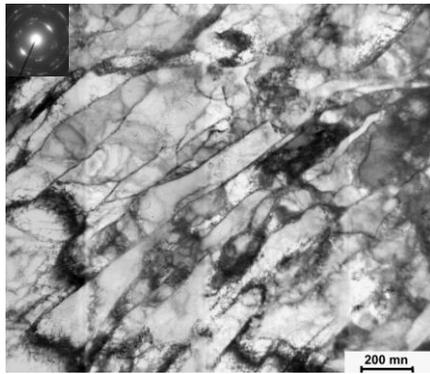


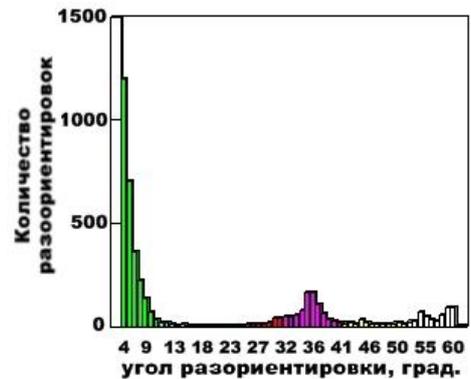
Рисунок 5.3 – Структура сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после РКУП (ПЭМ): после 4 (а, б) и 8 циклов (в) (белыми окружностями отмечены дисперсные частицы)

Видно, что после четырех циклов РКУП наблюдаются как мелкие, так и достаточно крупные (до 1 мкм) частицы. После восьми циклов РКУП крупные частицы не наблюдаются.

Фрагменты структуры после комплексной ИПД настолько сильно вытянуты вдоль прутка, что оценить их продольный размер не представлялось возможным, поперечный размер составил примерно 170–220 нм (рисунок 5.4). EBSD-анализ показал большое количество углов разориентировки менее пяти градусов. Преобладающее количество малоугловых границ свидетельствует о формировании в материале фрагментированной УМЗ структуры.



а



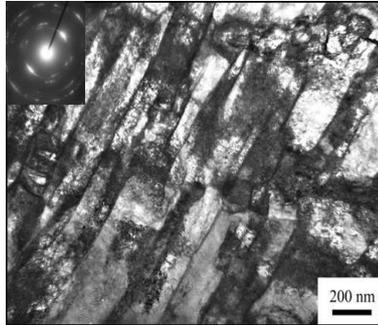
б

Рисунок 5.4 – Структура сплава после комплексной ИПД, включающей РКУП, кузнечную протяжку и волочение: а– микрофотография ПЭМ, б –EBSD-анализ

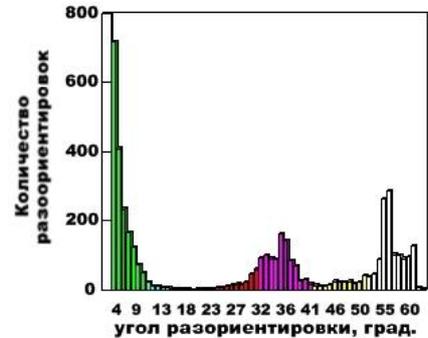
**Влияние пост-деформационного отжига на структуру сплава.** Пост-деформационный отжиг не приводит к значительному увеличению размеров фрагментов. Размер фрагментов остается в пределах 170–220 нм (рисунок 5.5).

EBSD-анализ показал некоторое уменьшение количества малых углов разориентировки порядка 5-6 градусов. Увеличивается доля большеугловых (более 10-12°) границ зерен. Особое внимание привлекает пик разориентировок в

области 50–60 градусов, который вероятно связан с появлением в структуре материала двойников отжига (рисунок 5.5 б).



а



б

Рисунок 5.5 – Структура сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после комплексной ИПД и пост-деформационного отжига: а – продольное сечение образца (ПЭМ), б – EBSD-анализ

**Влияние комплексной ИПД на эволюцию ансамбля частиц вторых фаз.** После комплексной деформационной обработки, включающей восемь циклов РКУП, кузнечную протяжку и волочение, средний размер частиц составил  $45 \pm 2$  нм, наиболее вероятное значение приходится на диапазон 20-30 нм – частицы такого размера составляют более 70% от общего числа. Среднее расстояние между частицами увеличилось до  $680 \pm 20$  нм, то есть плотность частиц уменьшилась в 2 раза.

В то же время средние размеры групп частиц, объединенных по составу и морфологическим признакам, изменяются по-разному (таблица 5.2). Комплексная деформационная обработка приводит к росту среднего размера стержневидных частиц до  $62 \pm 5$  нм, а круглых до  $60 \pm 4$  нм. Появляются крупные шестигранные частицы со значительным средним размером  $155 \pm 5$  нм. Размеры квадратных частиц не меняются, а частицы треугольной и овальной формы уменьшаются в размерах до значений  $38 \pm 4$  и  $37 \pm 3$  нм, соответственно.

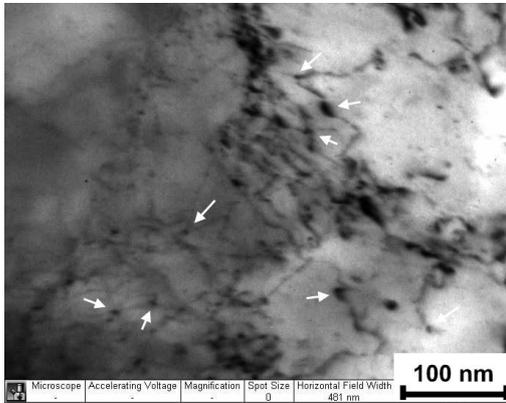
Наблюдаемые изменения размеров частиц вторых фаз дополнительно подтверждают одновременное протекание двух кинетически противоположных процессов: деформационно-стимулированного распада ТР и деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз. Распад ТР привел к выделению шестигранных медно-алюминиевых частиц, укрупнению стержневидных и круглых частиц. В результате деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз уменьшается средний размер треугольных и овальных частиц до 37 нм.

Учитывая тот факт, что после комплексной деформационной обработки плотность частиц уменьшается в два раза по сравнению с закаленным состоянием (среднее расстояние увеличилось с 440 до 680 нм) можно предположить, что деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз - процесс доминирующий над деформационно-стимулированным распадом ТР.

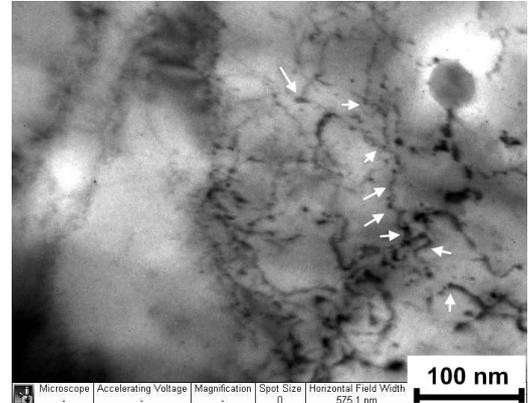
Деформационно-индуцированное растворение частиц происходит благодаря взаимодействию частиц и дислокаций. Это факт хорошо иллюстрируется микрофотографиями, выполненными в ПЭМ и представленными на рисунке 5.6. Однако вопрос о том, что явилось первопричиной таких структурных образований, остается открытым.

В структуре наблюдаются области, где частицы расположены непосредственно в скоплении дислокаций и в местах формирования стенок дислокаций (рисунок 5.6 а, б). Последовательность взаимодействия частиц вторых фаз с дислокациями не совсем ясна. Возможно, что дислокации образовались в месте скопления частиц вторых фаз под действием внешнего напряжения. Но возможен и процесс выделения частиц вторых фаз в области скопления дислокаций в результате деформационно-стимулированного распада ТР. Одновременно в структуре можно увидеть участки, где частицы являются стопорами для движения дислокаций (рисунок 5.6 в) – иллюстрация к модельным представлениям о дисперсионном упрочнении согласно механизму, описанному

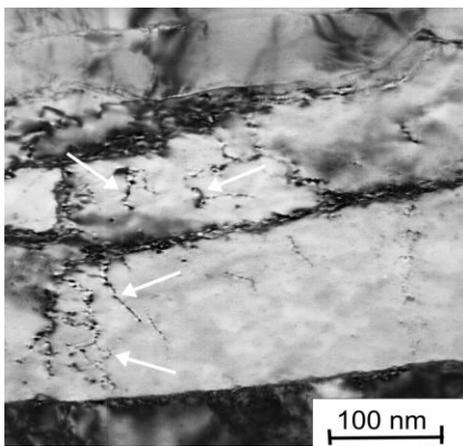
Эгоном Орованом [175, 176]. В этом случае частицы тормозят движущиеся дислокации.



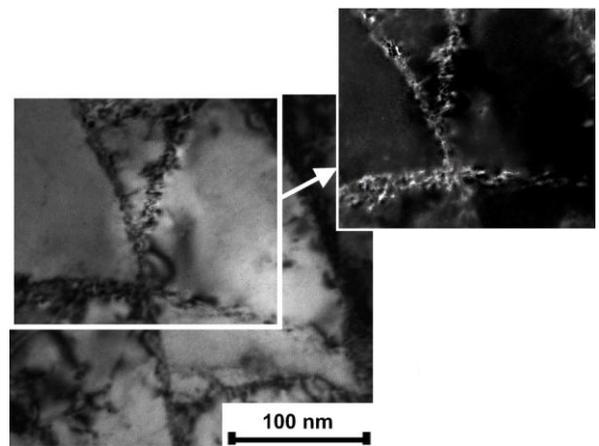
а



б



в



г

Рисунок 5.6 – Взаимодействие частиц вторых фаз с дислокациями (ПЭМ): а – частицы в местах скопления дислокаций, б – формирование стенки дислокаций, в – частицы как стопор дислокаций, г – частицы в границах зерен.

Наблюдаются частицы и в границах зерен (рисунок 5.6 г). И здесь снова возникает вопрос о характере взаимодействия частиц и дислокаций. С одной стороны, на этапе ИПД могла сначала образоваться стенка дислокаций, из которой сформировалась малоугловая граница, а потом в этой границе в результате деформационно-стимулированного распада ТР выделились частицы

вторых фаз. С другой стороны, движение дислокаций могло быть остановлено стенкой из плотно расположенных частиц вторых фаз – осуществление механизма упрочнения по Оровану [156, 175, 176].

Имеющиеся в литературе гипотезы относительно механизма растворения частиц при ИПД так или иначе предполагают их некоторую механическую трансформацию: перерезание дислокациями с образованием ступенек, заторможенный сдвиг (ступенька с одной стороны и образование внутреннего напряжения в самой частице), квазихрупкое разрушение под действием напряжения от скопления дислокаций, заторможенных частицей, а также сочетание перечисленных выше процессов, приводящих к потере устойчивости частицы и создающих в ней концентраторы напряжения [176]. В любом случае на частице или ее фрагментах, полученных в результате механической фрагментации (рисунок 3.7), появляются участки поверхности, имеющие малый радиус кривизны, в пределе – острые на атомном уровне. Согласно уравнению Гиббса-Томсона вблизи таких участков локальная равновесная концентрация твердого раствора будет значительно выше объемной. В результате становится возможным частичное растворение фрагментов (рисунок 5.7). Высокая динамическая плотность вакансий и дислокаций при ИПД способствует ускоренной диффузии атомов легирующих элементов в объем.

Такой механизм растворения не противоречит равновесным диаграммам, для которых предполагается равновесие фаз с поверхностями малой кривизны – практически плоскими. Возможно влияние и больших локальных упругих напряжений, возникающих вблизи ядер дислокаций, которые также способны облегчить отрыв атомов от частиц.

В данной работе механизм растворения частиц специально не исследовался, поскольку является отдельной сложной задачей, но предложенное описание последовательности процессов, происходящих с частицами, предполагает, что механическая фрагментация частиц по тому или иному механизму является существенным фактором на начальном этапе растворения.

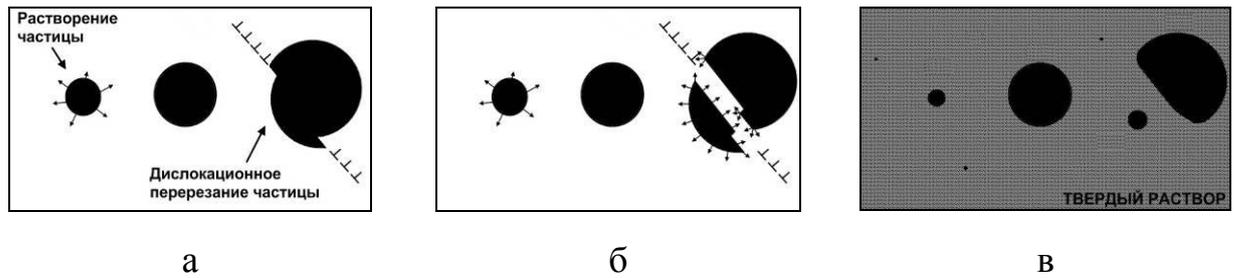


Рисунок 5.7 – Схематичное представление процессов, протекающих при РКУП в сплавах системы Cu-Cr-Zr: а – дислокационное перерезание крупной частицы, б – частичное растворение областей с высокой кривизной поверхности, в – сформированная система в результате действия процессов деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз и распада ТР (темный фон – ТР)

**Влияние пост-деформационного отжига на ансамбль дисперсных частиц.** Пост-деформационный отжиг привел к распаду ТР и выделению большого количества мелких частиц разного состава. В результате произошло уменьшение среднего размера всех типов частиц (таблица 5.2). Среднее расстояние между частицами уменьшилось с  $680 \pm 20$  нм после РКУП, кузнечной протяжки и волочения до  $160 \pm 10$  нм после пост-деформационного отжига, что эквивалентно повышению плотности частиц более чем на порядок.

Таким образом, в результате проведенной комплексной интенсивной пластической деформации в сплаве Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al сформирована УМЗ структура с размером фрагментов 180–230 нм и с плотно расположенными мелкодисперсными частицами вторых фаз: среднее расстояние между частицами - 150 нм, средний размер частиц –  $20 \pm 4$  нм, при этом более 90% частиц имеет размер в диапазоне 10 нм.

**Влияние комплексной ИПД и пост-деформационного отжига на параметр решетки сплава.** Исследования изменений параметра решетки медной матрицы методом рентгеноструктурного анализа на разных этапах обработки

сплава показали, что параметр решетки в ходе РКУП изменяется немонотонно (рисунок 5.8).

После высокотемпературной обработки параметр решетки увеличился и составил  $3,617(7) \text{ \AA}$  по сравнению с параметром решетки крупнозернистого состояния образцов, полученного после промышленной обработки и последующего отжига при  $450^\circ\text{C}$  (КЗ ТО), –  $3,614(1) \text{ \AA}$ . После четырех циклов РКУП параметр решетки уменьшился до  $3,614(2) \text{ \AA}$ . После восьми циклов РКУП параметр решетки вновь увеличился до значения  $3,616(1) \text{ \AA}$ . Последующее применение кузнечной протяжки и волочения привело к дальнейшему повышению параметра решетки до  $3,617(2) \text{ \AA}$ .

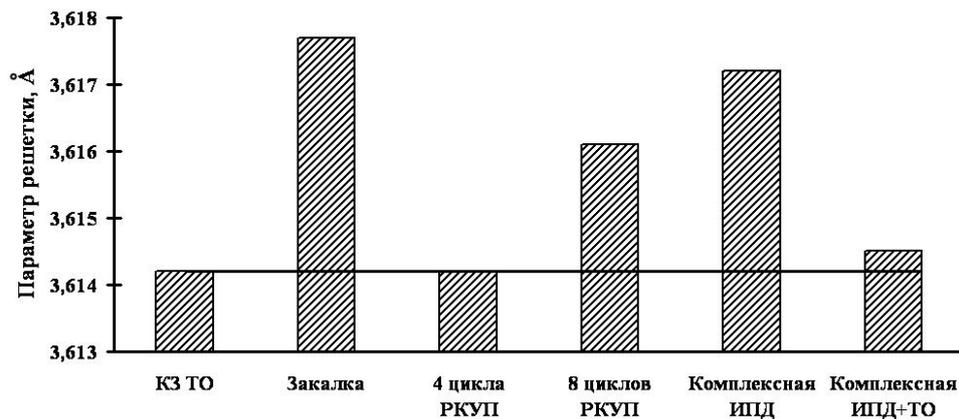


Рисунок 5.8 – Изменения параметра решетки медной матрицы на различных этапах обработки сплава  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$  (горизонтальной линией отмечено значение крупнозернистого состояния после отжига – КЗ ТО)

Такое изменение значения параметра решетки очевидным образом связано с изменением фазового состава сплава. В исходном состоянии после ПО материал крупнозернистый и состаренный, то есть концентрация твердого раствора мала, поэтому параметр решетки близок к значению для отожженной меди.

После закалки с  $1050^{\circ}\text{C}$  имеется ТР значительной концентрации. Атомные радиусы легирующих элементов близки или превосходят атомный радиус меди (для Cu –  $1,28 \text{ \AA}$ , Cr –  $1,27 \text{ \AA}$ , Zr –  $1,60 \text{ \AA}$ , Al –  $1,43 \text{ \AA}$ ) [177, 178], что объясняет увеличение параметра решетки в этом состоянии.

Вероятным объяснением значения параметра решетки после 4 циклов РКУП может быть следующее. На начальном этапе ИПД деформационно-индуцированное растворение частиц менее активно, поскольку предположительный механизм этого процесса включает их предварительную механическую фрагментацию. Таким образом, доминирующим будет деформационно-стимулированный распад [179, 180], снижающий концентрацию ТР, что в сочетании с констатированным в ряде работ уменьшением параметра решетки меди после нескольких циклов РКУП [181, 182, 183] приводит к его уменьшению до указанного значения.

В дальнейшем на более развитой стадии ИПД, деформационно-индуцированное растворение начинает доминировать, и концентрация ТР возрастает, увеличивая параметр решетки сплава.

Пост-деформационный отжиг, снижая концентрацию ТР и уменьшая неравновесность фрагментной структуры, восстанавливает параметр решетки до значения в исходном состоянии.

Таким образом, наблюдаемые в ходе всех этапов обработки сложные изменения значения параметра решетки сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al хорошо объясняются вызванными ИПД процессами растворения-выделения.

### **5.3. Физико-механические свойства после комплексной ИПД и пост-деформационной термообработки**

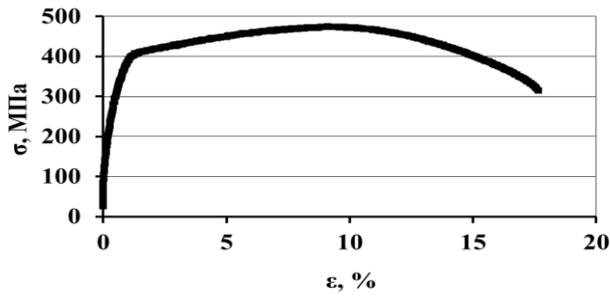
**Сравнительный анализ механических свойств сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после традиционной промышленной обработки и новой схемы обработки.** Новая схема обработки с использованием метода РКУП позволила получить в

сплаве Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al новое структурное состояние. Традиционная промышленная обработка формирует в сплаве КЗ структуру со средним размером зерен порядка 30 - 40 мкм с крупными частицами вторых фаз, средний размер которых составляет 80 - 90 нм, расположенными достаточно редко – среднее расстояние между частицами составляет порядка 400 нм (таблица 5.3). Новая схема с использованием метода РКУП создает в сплаве Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al УМЗ структуру со средним размером фрагментов порядка 180 - 230 нм, с мелкими частицами вторых фаз размером 10 - 20 нм, расположенными очень плотно – среднее расстояние между частицами составляет 130 - 160 нм.

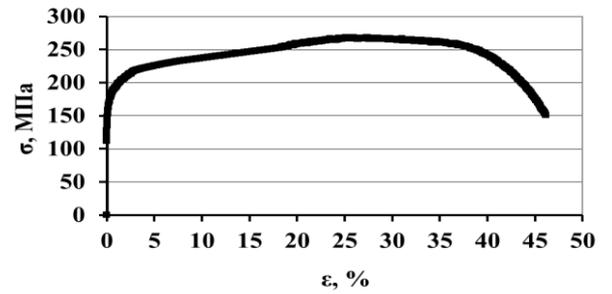
Таблица 5.3 – Параметры структуры в зависимости от схемы обработки

Вид обработки	Традиционная	Новая схема
Средний размер фрагментов (зерен)	30– 40 мкм	180–230 нм
Средний размер частиц	80 -90 нм	10 -20 нм
Среднее расстояние между частицами	400 нм	130 -160 нм

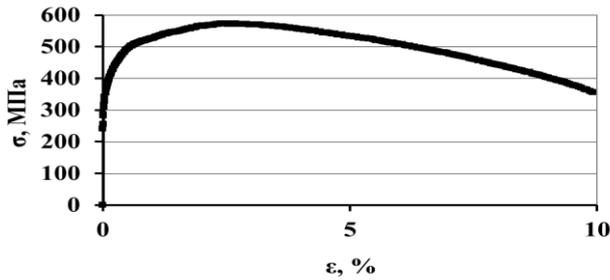
Формирование УМЗ структуры с плотно расположенными мелкими дисперсными частицами вторых фаз приводит к значительным изменениям в свойствах сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al. На рисунке 5.9 приведены диаграммы растяжения для всех этапов обработки сплава. Для сравнения приведена диаграмма растяжения для сплава, прошедшего промышленную обработку (рисунок 5.9 а). Видно, что предел прочности сплава после обработки по новой схеме в сравнении с материалом после промышленной обработки увеличился в 1,6 раза и составил 720 МПа при пластичности 13,5 %. Важно, что электропроводности восстановилась до 85 % IACS, характерной для крупнозернистых образцов после промышленной обработки.



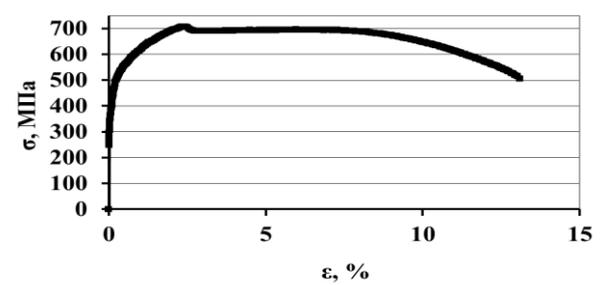
а



б



в



г

Рисунок 5.9 – Диаграмма механических испытаний на растяжение: а – материал после традиционной промышленной обработки, б – высокотемпературный отжиг с последующей закалкой в воду, в – после высокотемпературной обработки и полного цикла ИПД, г – после высокотемпературной обработки, полного цикла ИПД и пост-деформационного отжига (новая схема обработки)

#### 5.4 Расчет и анализ вкладов механизмов упрочнения в формировании высокопрочного состояния сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al

Для того чтобы определить какие из процессов и на каких этапах новой схемы обработки дают наибольший вклад в упрочнение сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al, на основе уравнений, приведенных в разделе 2.5, был проведен расчет вкладов различных механизмов упрочнения. Расчет проведен для предела текучести для состояний после трех последовательных этапов обработки:

- закалка;
- закалка с последующей комплексной ИПД;
- закалка, последующая комплексная ИПД и пост-деформационный отжиг.

Для сравнения проведен аналогичный расчет вкладов различных упрочняющих механизмов для традиционной обработки сплава.

В таблице 5.4 приведены константы, используемые в расчетах.

Таблица 5.4– Константы, используемые в расчетах вкладов механизмов упрочнения

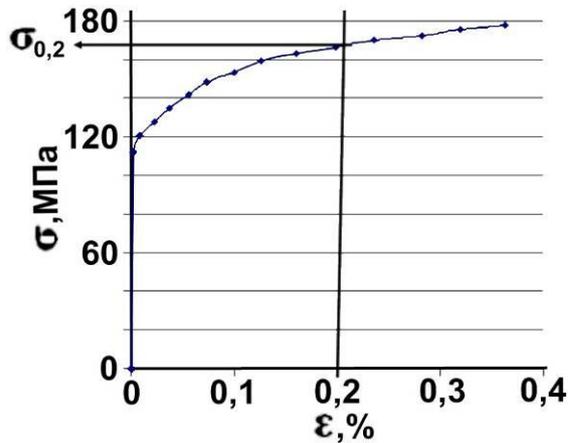
Параметр	Значение	Ссылка	Параметр	Значение	Ссылка
$C_{Cr}$	0,89 % ат.	[27-29]	$m$	3,1	[150]
$C_{Zr}$	0,105 % ат.	[27-29]	$k_3$	0,1 МПа·м <sup>1/2</sup>	[186 – 188]
$\nu$	0,34	[27-29]	$b$	2,56·10 <sup>-10</sup> м	[189]
$\sigma_0$	6 МПа	[157 – 159]	$r_{Cu}$	128·10 <sup>-12</sup> м	[190]
$G$	42,1·10 <sup>3</sup> МПа	[184]	$r_{Cr}$	130·10 <sup>-12</sup> м	[190]
$\alpha$	0,15	[150, 185]	$r_{Zr}$	139·10 <sup>-12</sup> м	[190]

Теоретическая оценка предела упругости сравнивалась с экспериментальным условным пределом текучести. На рисунке 5.10 изображены начальные участки диаграмм растяжения для четырех исследуемых состояний. Экспериментальные условные пределы текучести составили:

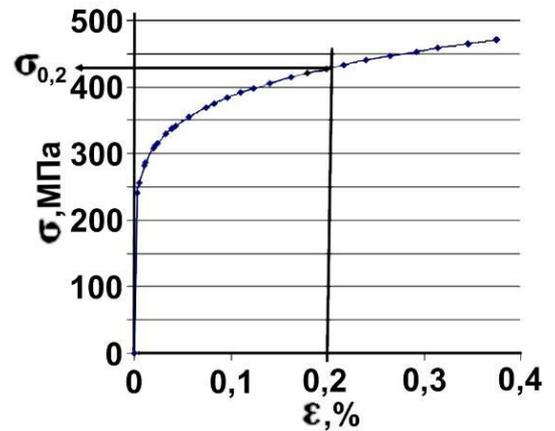
- в состоянии после закалки – 170 МПа;
- после закалки с последующей комплексной ИПД – 430 МПа;

– закалка, последующая комплексная ИПД и пост-деформационный отжиг – 490 МПа.

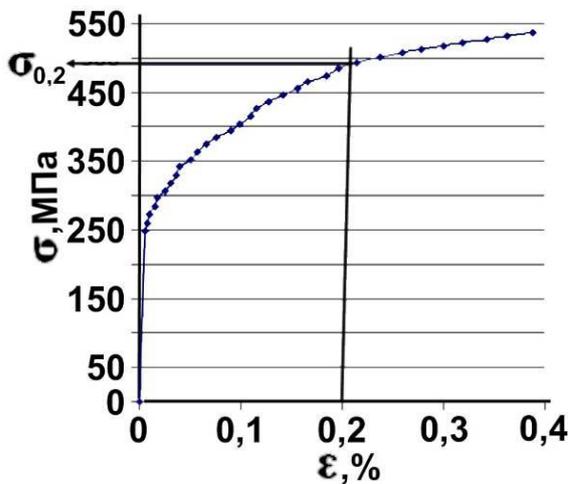
– состояние после традиционной обработки – 203 МПа



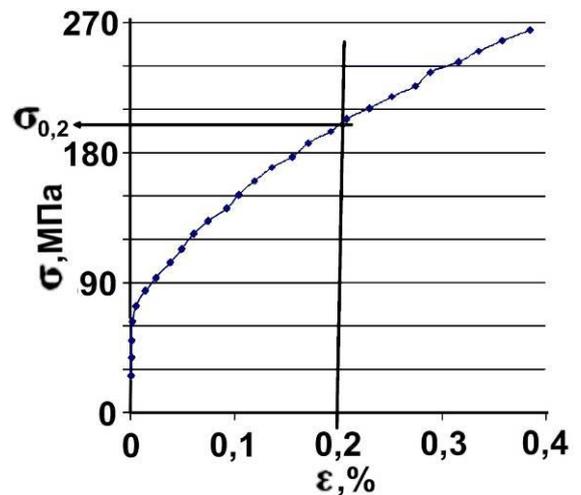
а



б



в



г

Рисунок 5.10 – Часть диаграммы растяжения до  $\epsilon = 0,4\%$ : а – диаграмма растяжения образцов после закалки, б – после закалки с последующей комплексной ИПД, в – закалка, последующая комплексная ИПД и пост-деформационный отжиг, г – после традиционной промышленной обработки

**Расчет вкладов для состояния после закалки.** Анализ состояния после закалки позволяет утверждать, что вкладом субструктурного упрочнения для данного этапа обработки можно пренебречь, тогда вклады в упрочнение сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al дают следующие механизмы:

- напряжение трения кристаллической решетки;
- дислокационное упрочнение;
- зернограничное упрочнение;
- твердорастворное упрочнение;
- дисперсионное упрочнение.

В соответствии с описанными механизмами формула (18) примет вид:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_{T.P.} + \Delta\sigma_{D.V.} \quad (28)$$

В расчетах использовались данные таблицы 5.4 и 5.5.

Таблица 5.5 – Переменные параметры, используемые в расчетах вкладов механизмов упрочнения для состояния после закалки

Параметр	Значение	Ссылка	Параметр	Значение	Ссылка
$\rho_D$	$10^{12} \text{ м}^{-2}$	[191]	$l$	$440 \cdot 10^{-9} \text{ м}$	результаты данной работы
$d_z$	$33 \cdot 10^{-6} \text{ м}$	результаты данной работы	$D$	$30 \cdot 10^{-9} \text{ м}$	результаты данной работы

Дислокационное упрочнение (20):

$$\Delta\sigma_D = 0,35 \cdot 3,1 \cdot 42,1 \cdot 10^3 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{10^{12}} = 12 \text{ МПа}$$

Зернограничное упрочнение (21):

$$\Delta\sigma_3 = 0,1 \cdot \frac{1}{\sqrt{33 \cdot 10^{-6}}} = 17 \text{ МПа}$$

Твердорастворное упрочнение:

$$\Delta\sigma_{T.P.} = \Delta\sigma_{Cr} + \Delta\sigma_{Zr}$$

где  $\Delta\sigma_{Cr}$  – твердорастворное упрочнение атомами хрома;

$\Delta\sigma_{Zr}$  – твердорастворное упрочнение атомами циркония.

Согласно (24, 25) получаем:

$$\Delta\sigma_{Cr} = G \cdot \left(\frac{r_{Cr} - r_{Cu}}{r_{Cu}}\right)^2 \cdot C_{Cr}$$

$$\Delta\sigma_{Zr} = G \cdot \left(\frac{r_{Zr} - r_{Cu}}{r_{Cu}}\right)^2 \cdot C_{Zr}$$

Расчет:

$$\Delta\sigma_{Cr} = 42,1 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{130-128}{128}\right)^2 \cdot 0,89 = 9 \text{ МПа}$$

$$\Delta\sigma_{Zr} = 42,1 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{139-128}{128}\right)^2 \cdot 0,105 = 33 \text{ МПа}$$

$$\Delta\sigma_{T.P.} = 9 + 33 = 42 \text{ МПа}$$

Дисперсионное упрочнение (26, 27):

$$\Phi = 0,5 \cdot \left(1 + \frac{1}{1 - 0,34}\right) = 1,25$$

$$\Delta\sigma_{д.у.} = 3,1 \cdot 0,85 \cdot \frac{42100 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot \pi \cdot (440 - 30) \cdot 10^{-9}} \cdot 1,25 \cdot \ln\left(\frac{(440 - 30) \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}\right) = 92 \text{ МПа}$$

Теоретический предел текучести согласно (28) равен:

$$\sigma_T = 6 + 12 + 17 + 42 + 92 = 169 \text{ МПа}$$

Результат теоретического расчета показал хорошее совпадение с полученным экспериментальным значением условного предела текучести. Рассчитанное значение предела текучести составило 169 МПа, а экспериментальное - 170 МПа. В таблице 5.6 приведены результаты теоретического расчета вкладов различных механизмов упрочнения в предел упругости сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после закалки с 1050 °С.

Таблица 5.6 – Результаты расчета, состояние после закалки

Вид обработки	Вид механизма упрочнения, МПа / %				
	Трение решетки	Дислокационное упрочнение	Зернограничное упрочнение	Твердорастворное упрочнение	Дисперсионное упрочнение
закалка	6 / 4	12 / 7	17 / 10	42 / 25	92 / 54

Закалка с 1050°С привела к формированию в сплаве крупнозернистого состояния с низкой плотностью дислокаций. В результате вклад в упрочнение за счет границ зерен составил всего 10%, а за счет дислокаций – 7%. Формирование твердого раствора привело к увеличению предел упругости сплава на 42 МПа, что составило 25%. Вклад в упрочнение дисперсионного механизма в отожженном состоянии наибольший – 54%, однако абсолютное количественное значение невелико – 92 МПа.

**Расчет вкладов для состояния после закалки и комплексной ИПД.** После закалки и комплексной ИПД в сплаве Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al необходимо учесть вклады следующих механизмов:

- напряжения трения кристаллической решетки;
- дислокационного упрочнения;
- зернограничного упрочнения;
- субструктурного упрочнения;

- дисперсионного упрочнения;
- твердорастворного упрочнения.

В расчетах использовались данные таблицы 5.4 и 5.7.

Таблица 5.7 – Переменные параметры, используемые в расчетах вкладов механизмов упрочнения для состояния после комплексной ИПД

Параметр	Значение	Ссылка	Параметр	Значение	Ссылка
$\rho_d$	$10 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$	[192]	$l$	$680 \cdot 10^{-9} \text{ м}$	результаты данной работы
$d_3$	$0,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$	результаты данной работы	$D$	$25 \cdot 10^{-9} \text{ м}$	результаты данной работы

В работе Александра И.В. с соавторами [192] была проведена оценка плотности дислокаций в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr после обработки аналогичной той, которой был подвергнут исследуемый сплав. Данные о плотности дислокаций позволяют выделить из совокупности структурных механизмов упрочнения и, соответственно, вычислить вклад, относящийся к дислокационному упрочнению.

Согласно (20) имеем:

$$\Delta \sigma_d = 0,15 \cdot 3,1 \cdot 42,1 \cdot 10^3 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{10 \cdot 10^{14}} = 159 \text{ МПа}$$

Используя только методы ПЭМ, не представляется возможным точно получить экспериментальные данные о размере зерна в материале, имеющем УМЗ структуру. В этом случае определение типа границы и подсчет зерен является весьма трудоемкой и не совсем точной задачей. Поэтому проводят подсчет размера зерен или фрагментов, не определяя тип границ. Как правило, в расчетах вклад субструктурного и зернограничного упрочнений не разделяется и упрощенно рассчитывается по формуле Холла-Петча.

Для того, чтобы оценить вклады зернограничного и субструктурного упрочнения, использовался условный предел текучести меди марки М1, подвергнутой той же обработке, что и исследуемый сплав, и имеющей тот же размер фрагментов [193, 194]. В упрочнение в меди дают вклад следующие механизмы упрочнения:

- напряжение трения кристаллической решетки;
- дислокационное упрочнение;
- зернограничное упрочнение;
- субструктурное упрочнение.

С учетом работ [193, 194] и действующих в меди М1 механизмов упрочнения формула (18) примет вид:

$$\sigma_{TM1} = \sigma_0 + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_c = 300 \text{ МПа}$$

где  $\sigma_{TM1}$  – условный предел текучести меди М1.

Принято, что вклад в упрочнении меди дислокационного упрочнения аналогичен вкладу в работе [192], тогда вклад от зернограничного и субструктурного упрочнения меди можно рассчитать как:

$$\Delta\sigma_z + \Delta\sigma_c = 300 - 159 - 6 = 136 \text{ МПа}$$

Дисперсионное упрочнение рассчитано по данным, полученным в рамках данной работы, и формуле (26):

$$\Delta\sigma_{д.р.} = 3,1 \cdot 0,85 \cdot \frac{42100 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot \pi \cdot (680 - 25) \cdot 10^{-9}} \cdot 1,25 \cdot \ln\left(\frac{(680 - 25) \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}\right) = 62 \text{ МПа}$$

Концентрация твердого раствора, сформированного в сплаве после обработки комплексной ИПД, неизвестна, что затрудняет прямой расчет вклада твердорастворного упрочнения. Поэтому вклад твердорастворного упрочнения был рассчитан как разность экспериментального значения условного предела

текучести и теоретически рассчитанных вкладов от других механизмов упрочнения:

$$\Delta\sigma_{T.P.} = \sigma_{0.2} - \sigma_0 - \Delta\sigma_D - \Delta\sigma_3 - \Delta\sigma_C - \Delta\sigma_{Д.У.}$$

$$\Delta\sigma_{T.P.} = 430 - 300 - 62 = 68 \text{ МПа}$$

В таблице 5.8 приведены результаты теоретического расчета вкладов различных механизмов упрочнения. За счет ИПД в сплаве формируется повышенная плотность дислокаций и УМЗ структура. Расчеты показали, что наибольший прирост предела прочности происходит за счет вклада дислокационного упрочнения, который составляет 37 %. На втором месте по эффективности увеличения предела текучести стоит вклад зернограничного упрочнения – 32 %. Растворение частиц вторых фаз при ИПД, вероятно, начинается с более мелких частиц. То есть сначала растворяются частицы, которые вносят наибольший вклад в дисперсионное упрочнение. Поэтому вклад дисперсионного упрочнения снизился по сравнению с состоянием после закалки 92 МПа до значения 62 МПа, что составляет 14 % от общего значения предела упругости в состоянии после комплексной ИПД. Растворение частиц вторых фаз привело к формированию пересыщенного твердого раствора. В результате вклад твердорастворного упрочнения увеличился с 42 МПа в состоянии после закалки до 68 МПа в состоянии после комплексной ИПД. Поскольку исследуемый сплав многокомпонентный, то точное определение возможных атомных концентраций пересыщенного твердого раствора не представляется возможным.

Таблица 5.8 – Результаты расчета, состояние после комплексной ИПД

Вид обработки	Вид механизма упрочнения, МПа / %				
	Трение решетки	Дислокационное упрочнение	Зернограничное упрочнение	Твердорастворное упрочнение	Дисперсионное упрочнение
ИПД	6 / 1	159 / 37	136 / 32	68 / 16	62 / 14

**Расчет вкладов для состояния после закалки, комплексной ИПД и пост-деформационного отжига.** Анализ состояния после закалки, комплексной ИПД и пост-деформационного отжига показал, что вкладом субструктурного и твердорастворного упрочнения для данного этапа обработки можно пренебречь. Вклад субструктурного и зернограничного упрочнений не разделялся и упрощенно рассчитывается по формуле Холла-Петча. Вклады в упрочнение сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al дают следующие механизмы:

- напряжение трения кристаллической решетки;
- дислокационное упрочнение;
- зернограничное упрочнение;
- дисперсионное упрочнение.

В соответствии с описанными механизмами формула (18) примет вид:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_{д.у}. \quad (30)$$

В расчетах использовались данные таблицы 5.4 и 5.9.

Таблица 5.9 – Переменные параметры, используемые в расчетах, для состояния после пост-деформационного отжига

Параметр	Значение	Ссылка	Параметр	Значение	Ссылка
$\rho_d$	$7 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$	[192]	l	$160 \cdot 10^{-9} \text{ м}$	результаты данной работы
$d_z$	$0,22 \cdot 10^{-6} \text{ м}$	результаты данной работы	D	$10 \cdot 10^{-9} \text{ м}$	результаты данной работы

Дислокационное упрочнение (20):

$$\Delta\sigma_d = 0,35 \cdot 3,1 \cdot 42,1 \cdot 10^3 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{7 \cdot 10^{12}} = 133 \text{ МПа}$$

Зернограничное упрочнение (21):

$$\Delta\sigma_3 = 0,06 \cdot \frac{1}{\sqrt{0,2 \cdot 10^{-6}}} = 128 \text{ МПа}$$

Дисперсионное упрочнение (26):

$$\Delta\sigma_{д.у.} = 3,1 \cdot 0,85 \cdot \frac{42100 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot \pi \cdot (160 - 10) \cdot 10^{-9}} \cdot 1,25 \cdot \ln\left(\frac{(160 - 10) \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}\right) = 214 \text{ МПа}$$

Экспериментальный предел текучести (30):

$$\sigma_T = 6 + 133 + 128 + 214 = 481 \text{ МПа}$$

Теоретический расчет показал хорошую корреляцию с полученным экспериментальным значением условного предела текучести. Рассчитанное значение предела текучести составило 481 МПа, а экспериментальное 490 МПа. В таблице 5.10 приведен совокупный вклад различных механизмов упрочнения в предел упругости сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после закалки с 1050 °С, комплексной ИПД и пост-деформационного отжига.

Таблица 5.10 – Результаты расчета, состояние после старения

Вид обработки	Вид механизма упрочнения, МПа / %				
	Трение решетки	Дислокационное упрочнение	Зернограничное упрочнение	Твердорастворное упрочнение	Дисперсионное упрочнение
пост-деформационный отжиг	6 / 1	133 / 28	128 / 27	0 / 0	214 / 44

**Расчет вкладов для состояния после традиционной промышленной обработки.** В состоянии после традиционной промышленной обработки вкладами субструктурного и твердорастворного упрочнения можно пренебречь, тогда вклад в упрочнение сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al дают механизмы:

– напряжение трения кристаллической решетки;

- дислокационное упрочнение;
- зернограничное упрочнение;
- дисперсионное упрочнение.

В соответствии с описанными механизмами формула (17) примет вид:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_{д.у.} \quad (31)$$

В расчетах использовались данные таблицы 5.4 и 5.11.

Таблица 5.11 – Переменные параметры, используемые в расчетах вкладов в упрочнение для состояния после традиционной промышленной обработки

Параметр	Значение	Ссылка	Параметр	Значение	Ссылка
$d_3$	$33 \cdot 10^{-6}$ м	результаты данной работы	D	$80 \cdot 10^{-9}$ м	результаты данной работы
1	$400 \cdot 10^{-9}$ м	результаты данной работы	–	–	–

Зернограничное упрочнение (21):

$$\Delta\sigma_3 = 0,1 \cdot \frac{1}{\sqrt{33 \cdot 10^{-6}}} = 17 \text{ МПа}$$

Дисперсионное упрочнение (26):

$$\Delta\sigma_{д.у.} = 3,1 \cdot 0,85 \cdot \frac{42100 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot \pi \cdot (400 - 80) \cdot 10^{-9}} \cdot 1,25 \cdot \ln\left(\frac{(400 - 80) \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 2,56 \cdot 10^{-10}}\right) = 113 \text{ МПа}$$

Дислокационное упрочнение будет рассчитываться как разность реального предела текучести и рассчитанными теоретическими вкладами от известных механизмов:

$$\Delta\sigma_D = \sigma_{0,2} - \sigma_0 - \Delta\sigma_3 - \Delta\sigma_{д.у.}$$

$$\Delta\sigma_d = 203 - 6 - 17 - 113 = 67 \text{ МПа}$$

В таблице 5.12 приведен совокупный вклад различных механизмов упрочнения в предел упругости сплава Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после традиционной промышленной обработки.

Таблица 5.12 – Результаты расчета, состояние после традиционной промышленной обработки

Вид обработки	Вид механизма упрочнения, МПа / %			
	Трение решетки	Дислокационное упрочнение	Зернограничное упрочнение	Дисперсионное упрочнение
Традиционная промышленная	6 / 3	67 / 33	17 / 9	113 / 55

**Совокупный анализ механизмов упрочнения.** Вклады механизмов упрочнения в прочность сплава определяются структурными и фазовыми превращениями, протекающими в материале при различных внешних воздействиях. При ИПД в сплавах системы Cu-Cr-Zr протекают процессы деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз, деформационно-стимулированный распад ТР, формируется фрагментированная УМЗ структура с большим количеством дефектов. На рисунке 5.11 показано изменение вкладов различных механизмов упрочнения в зависимости от обработки исследуемого сплава.

После комплексной ИПД наблюдается уменьшение вклада дисперсионного упрочнения с 92 до 62 МПа и увеличение вклада твердорастворного упрочнения с 42 до 68 МПа, то есть повышается концентрация легирующих элементов в ТР. Такое поведение говорит о том, что процесс деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз протекает более интенсивно, нежели деформационно-стимулированный распад ТР.

Пост-деформационной отжиг приводит к частичному снижению вкладов дислокационного и зернограничного упрочнений до 133 и 128 МПа, соответственно, благодаря процессам, происходящим при возврате дислокационной структуры. Термостимулированный распад ТР приводит к выделению большого количества мелких плотно расположенных частиц, что, с одной стороны, уменьшает вклад твердорастворного упрочнения практически до нуля и значительно увеличивают вклад дисперсионного упрочнения до 214 МПа.

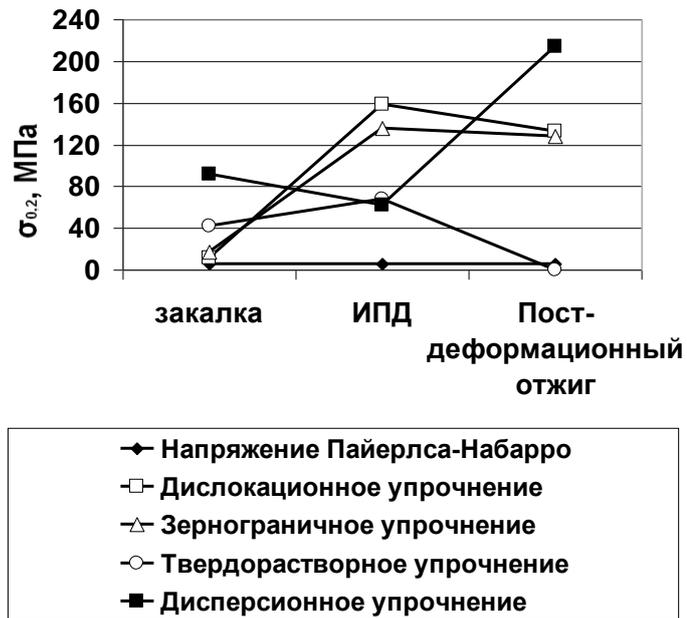


Рисунок 5.11 – Изменение вкладов в упрочнение различных механизмов в зависимости от вида обработки

Таким образом, показано, что дисперсионное упрочнение становится определяющим в достижении улучшенных показателей упрочнения сплава системы Cu-Cr-Zr.

На рисунке 5.12 и в таблице 5.13 приведены сравнительные результаты расчетов различных механизмов упрочнения, позволяющие наглядно проиллюстрировать как абсолютную величину условного предела текучести,

определяемую каждым механизмом в отдельности, так и его относительный вклад в общее упрочнение на каждом этапе обработки.

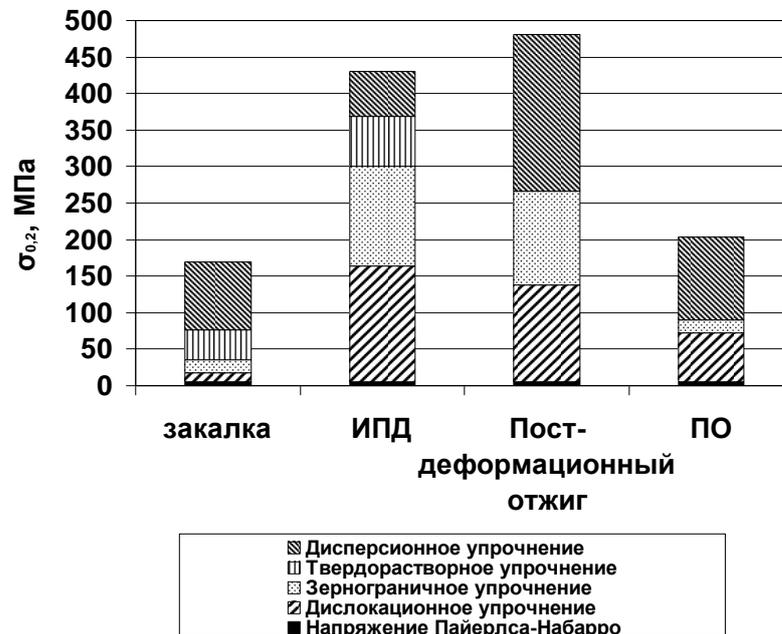


Рисунок 5.12 – Совокупный вклад в упрочнение различных механизмов при различных обработках сплава (ПО – традиционная промышленная обработка)

Таблица 5.13 – Сравнительные данные абсолютных и относительных значений вкладов механизмов упрочнения на разных этапах обработки

Вид обработки	Вид механизма упрочнения, МПа / %				
	Трение решетки	Дислокационное упрочнение	Зернограничное упрочнение	Твердорастворное упрочнение	Дисперсионное упрочнение
закалка	6 / 4	12 / 7	17 / 10	42 / 25	92 / 54
Комплексная ИПД	6 / 1	159 / 37	136 / 32	68 / 16	62 / 14
Пост-деформационный отжиг	6 / 1	133 / 28	128 / 27	0 / 0	214 / 44
Традиционная промышленная обработка	6 / 3	67 / 33	17 / 9	0 / 0	113 / 55

Как при традиционной промышленной обработке, так и при обработке по новой схеме с использованием РКУП относительный вклад дисперсионного упрочнения примерно одинаков и составляет около 50%. Однако благодаря фазовым превращениями, происходящим в условиях РКУП, абсолютная величина вклада дисперсионного упрочнения в два раза больше, чем при традиционной промышленной обработке.

### 5.5 Выводы по главе 5

1. Во время комплексной ИПД, включающей РКУП, кузнечную протяжку и волочение, образцов сплава  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$  в термодинамически неравновесном исходном состоянии пересыщенного твердого раствора. происходит измельчение структуры матрицы с  $33\pm 4$  мкм до 210–260 нм. Средний размер частиц вторых фаз составил  $25\pm 5$  нм, при этом среднее расстояние между частицами увеличивается с  $460\pm 20$  нм до  $680\pm 25$  нм - плотность частиц уменьшается примерно в 2 раза.

2. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что во время ИПД изменение параметра решетки носит немонотонный характер: после 4 циклов РКУП параметр уменьшается до значения  $3,614 \text{ \AA}$ , после 8 циклов и кузнечной протяжки и волочения возрастает до  $3,617 \text{ \AA}$ , а после пост-деформационной термообработки вновь уменьшается до значения  $3,614 \text{ \AA}$ . Результаты свидетельствуют о сложных процессах разнонаправленных фазовых превращений в условиях деформирования.

3. Средние размеры частиц в зависимости от состава на этапе РКУП меняются разнонаправлено. После комплексной ИПД появляются медно-алюминиевые частицы ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ;  $\text{Cu}_4\text{Al}$ ;  $\text{CuAl}$ ;  $\text{Al}_2\text{Zr}$ ), которые не наблюдались после высокотемпературной обработки, что однозначно свидетельствует о деформационно-стимулированном распаде твердого раствора в ходе РКУП.

Средние размеры частиц фаз  $ZrAl_3$ ,  $Zr_2Al_3$ ,  $Al_3Zr_5$ ,  $Cu_5Zr$ ,  $Cr$  при РКУП увеличиваются, а размеры частиц  $AlCrZr$  и  $CuCr_4$  – уменьшаются, из чего можно сделать вывод о преимущественном растворении хромовых, медно-хромовых и хром-цирконий-алюминиевых частиц в процессе РКУП.

4. На этапе пост-деформационного отжига поперечный размер фрагментов не изменился, а наблюдаемая плотность частиц вторых фаз увеличилась более чем на порядок по сравнению с состоянием после ИПД, причем значительно возрастает количество мелких (до 10 нм) частиц. Такое существенное увеличение плотности частиц является результатом термостимулированного распада твердого раствора с повышенной концентрацией легирующих элементов, который образовался непосредственно в ходе ИПД.

Совокупность экспериментальных результатов, полученных на разных структурных уровнях, позволяет сделать вывод о том, что в условиях РКУП одновременно реализуются два разнонаправленных процесса: деформационно-стимулированный распад твердого раствора легирующих элементов и деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз. Превалирует процесс деформационно-индуцированного растворения частиц, сохранившихся после высокотемпературного отжига.

5. Анализ и количественный расчет вкладов механизмов упрочнения показал, что после комплексной ИПД наблюдается уменьшение вклада дисперсионного упрочнения с 92 до 62 МПа и увеличение вклада твердорастворного упрочнения с 42 до 68 МПа, то есть повышается концентрация легирующих элементов в ТР. Такое изменение свидетельствует о том, что процесс деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз доминирует над процессом деформационно-стимулированного распада ТР.

6. Установлено, что как при традиционной промышленной обработке, так и при обработке по новой схеме с использованием РКУП относительный вклад дисперсионного упрочнения примерно одинаков и составляет около 50%. Однако,

благодаря фазовым превращениями, происходящим в условиях РКУП, абсолютная величина вклада дисперсионного упрочнения составляет 214 МПа, что в два раза больше, чем при традиционной промышленной обработке (113 МПа).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате РКУП образцов сплава системы Cu-Cr-Zr, в исходном состоянии имеющего минимальную концентрацию твердого раствора (ТР) легирующих элементов, в ДСК спектре появляется экзопик, соответствующий увеличению концентрации ТР. Одновременно происходит снижение электропроводности с 84 до 78% IACS. Пост-деформационный отжиг при 450°C восстанавливает электропроводность до исходного значения, сохраняя УМЗ структуру. Этот факт, а также сравнительный эксперимент на чистой меди демонстрируют, что снижение электропроводности не связано со структурными дефектами и объясняется повышением концентрации ТР. При РКУП пик распределения плотности частиц наблюдаемых в РЭМ и ПЭМ смещается в сторону более мелких частиц, при этом происходит увеличение их общего числа. Пост-деформационный отжиг увеличивает число частиц упрочняющих фаз, выделяющихся из ТР повышенной концентрации, что сопровождается возрастанием предела прочности.

Совокупность всех этих результатов доказывает, что РКУП образцов сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr приводит к повышению концентрации ТР за счет деформационно-индуцированного растворения частиц вторых фаз.

2. Сплав Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al после 5 и 8 часов выдержки при 1050[Al] °C с последующей закалкой, имеющий разные концентрации пересыщенного ТР, и электропроводность 50 и 41% IACS, соответственно, испытывает дальнейшее ее снижение до одинакового значения для обоих времен закалки, 31%, в процессе РКУП. Отжиг увеличивает значение электропроводности до одинакового уровня

72% как для образцов, подвергнутых РКУП, так и для контрольных в исходном состоянии. Поскольку деформированные образцы и исходные образцы имеют существенно разную микроструктуру, равенство значений свидетельствует о том, что величина электропроводности зависит, в основном, от концентрации ТР. Таким образом, уменьшение электропроводности в ходе РКУП доказывает, что концентрация ТР возросла. Этот вывод также подтверждается значительной разницей (400 против 70 МПа) в увеличении микротвердости деформированных и контрольных образцов в результате отжига.

3. Последовательное увеличение накопленной деформации при РКУП закаленного сплава  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$ , имеющего в исходном состоянии параметр решетки  $3,617 \text{ \AA}$ , приводит после 4 циклов к уменьшению параметра до значения  $3,614 \text{ \AA}$  в результате деформационно-стимулированного распада, а после 8 циклов, кузнечной протяжки и волочения к его повышению до  $3,617 \text{ \AA}$  вследствие деформационно-индуцированного растворения частиц и повышения концентрации ТР. При пост-деформационном отжиге происходит термостимулированный распад ТР, что обеспечивает восстановление параметра решетки до значения  $3,614 \text{ \AA}$ .

4. Изменения плотности и средних размеров групп частиц вторых фаз разного состава в сплав  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$  на всех этапах обработки – предварительной ТО, комплексной ИПД и пост-деформационном отжиге – подтверждают одновременное протекание процессов растворения и выделения, приводящих к массопереносу легирующих элементов между различными по составу частицами и ТР. После ИПД средние размеры частиц фаз  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}_5$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cr}$  увеличиваются, а размеры частиц  $\text{AlCrZr}$  и  $\text{CuCr}_4$  – уменьшаются.

5. Проведен анализ и количественный расчет вкладов различных механизмов упрочнения сплава  $\text{Cu-1Cr-0,2Zr-0,7Al}$  на разных этапах обработки. Доказано, что в процессе комплексной ИПД (РКУП в сочетании с кузнечной протяжкой и волочением) деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз доминирует над процессом деформационно-стимулированного распада ТР. Вклад

дисперсионного упрочнения после пост-деформационной термообработки в данном классе материалов достигает 50% от величины условного предела текучести как при обработке с использованием РКУП, так при использовании традиционных методов обработки. Однако абсолютная величина вклада дисперсионного упрочнения при применении РКУП в два раза больше и составляет 210 МПа по сравнению с 110 МПа.

Полученные в ходе данной работы данные о характере фазовых превращений при ИПД следует учитывать при выработке научно-обоснованных подходов к разработке соответствующих технологий.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИПД	Интенсивная пластическая деформация
РКУП	Равноканальное угловое прессование
ИПДК	Интенсивная пластическая деформация кручением
ТР	Твердый раствор
ГЦК	Гранецентрированная кристаллическая решетка
$\rho_0$	Удельное электросопротивление основного компонента сплава
$\rho'$	Остаточное электросопротивление
$C_{np}$	Атомная концентрация растворенного элемента
$\Delta\rho$	Прирост электросопротивления на 1 ат. % примеси
ОЦК	Объемно-центрированная кристаллическая решетка
ПЭМ	Просвечивающий электронный микроскоп
АТ	Атомная томография
ЭРС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
УМЗ	Ультрамелкозернистый
$\varepsilon_N$	Суммарная деформация
$P$	Приложенное внешнее давление
$\sigma_T$	Напряжение течения деформируемого материала
$\psi$	Внешний угол, который проходит материал в оснастке РКУП
$\phi$	Внутренний угол, который проходит материал в оснастке РКУП

НК	Нанокристаллическая структура
$e$	Истинная деформация
$\theta$	Угол разориентировки границы зерен
ГПУ	Гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка
$\psi_{кр}$	Критическая деформация
КЗ	Крупнозернистой
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ВУП	Вакуумный универсальный пост
ДСК	Дифференциально-сканирующая калориметрия
$d_3$	Средний диаметр зерна
L	Длина секущей
l	Среднее расстояние между частицами
S	Площадь панорамы
$\sigma(\bar{a})$	Среднее квадратичное отклонение средней арифметической выборки
t	Нормированное отклонение
$\bar{a}_0$	Среднее арифметическое всех выборочных средних
$\bar{a}_j$	Среднее арифметическое одной выборки
P	Доверительная вероятность
$\sigma_B$	Условный предел прочности
$\sigma_{0,2}$	Условный предел текучести

$\varepsilon$	Пластичность
$\sigma_0$	Напряжение трения решетки ГЦК
$\Delta\sigma_D$	Прирост предела текучести за счет дислокационного упрочнения
$\Delta\sigma_3$	Прирост предела текучести за счет зернограничного упрочнения
$\Delta\sigma_C$	Прирост предела текучести за счет субструктурного упрочнения
$\Delta\sigma_{T.P.}$	Прирост предела текучести за счет твердорастворного упрочнения
$\Delta\sigma_{D.V.}$	Прирост предела текучести за счет дисперсионного упрочнения
$b$	Вектор Бюргера дислокации
$\rho_D$	Плотность дислокаций
$k_3$	Коэффициент зернограничного упрочнения
$\delta_L$	Параметр размерного несоответствия
$r_L$	Атомный радиус растворенного элемента
$r_M$	Атомный радиус матричного металла
ТО	Термообработка
ПО	Промышленная обработка

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
2. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.
3. Беяева, А.И. Влияние размера зерна на стойкость к ионному распылению зеркал низколегированного медного сплава системы Cu-Cr-Zr / А.И. Беяева и др. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2011.– вып. 4. – С. 50–59.
4. Беяева, А.И. Влияние микрорельефа на оптические характеристики низколегированных Cr-Zr медных сплавов, подвергнутых бомбардировке ионами дейтериевой плазмы / А.И. Беяева и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76, №7. – С. 854–857.
5. Лякишев, Н.П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов // Российские технологии. – 2006. – Т.1, №1, 2. – С. 71–81.
6. Глезер, А.М. Склонность металлических кристаллов к аморфизации в процессе мегапластической (интенсивной) деформации / А.М. Глезер, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова // Доклады Академии Наук. – 2012. –Т.447, № 2. – С. 158–161.
7. Гапонцев, В.Л. Интерпретация зависимостей распределения состава наноструктурных сплавов, формируемых интенсивной пластической деформацией, от температуры / В.Л. Гапонцев, А.И. Дерягин, Т.М. Гапонцева // Физ. Мезомеханика. – 2009. –Т.12, №6. – С. 53–62.

8. Тюменцев, А.Н. Новая мода мезоуровня деформации механизмами динамических фазовых превращений в полях напряжений / А.Н. Тюменцев и др. // Физ. Мезомеханика. – 2003. – Т.6, №2. – С. 15–36.
9. Шабашов, В.А. Неравновесные диффузионные фазовые превращения и наноструктурирование при интенсивной холодной деформации / В.А. Шабашов // Вопросы Матер. – 2008. – №3 (55). – С. 169–179.
10. Сагарадзе, В.В. Растворение сферических и пластинчатых интерметаллидов в Fe-Ni-Ti аустенитных сплавах при холодной пластической деформации / В.В. Сагарадзе и др. // ФММ. – 1988. – Т.66, №2. – С. 328–338.
11. Осинцев, О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
12. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов и др.; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
13. Николаев, А.К. Сплавы для электродов контактной сварки / А.К. Николаев, В.М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1978. – 96 с.
14. Piatti, G. Hot tensile characteristics and microstructure of a Cu-0.65Cr-0.08Zr alloy for fusion reactor applications / G.Piatti, D.Boerman // J. Nucl. Mater. – 1991. V.185, №1. – P. 29–38.
15. Tahtinen, S. Effect of neutron irradiation on fracture toughness behaviour of copper alloys / S. Tahtinen, M. Pyykkonen, P. Karjalainen-Roikonen // J. Nucl. Mater. – 1998. – V.258-263, №1. – P. 1010–1014.
16. Tu, J.P. Effect of aging treatment on the electrical sliding wear behavior of Cu-Cr-Zr alloy / J.P.Tu and ect. // Wear. – 2002. – V.249. – P. 1021–1027.
17. Liu, P. Microstructure and Properties of Cu-Cr-Zr Alloy after Rapidly Solidified Aging and Solid Solution Aging / P. Liu, J.H. Su, Q.M. Dong, H.J. Li // J. Mater. Sci. Technol. – 2005. – V.21, №4. – P. 475–478.
18. Cui, X. Oxidation control and non-equilibrium phase formation in Cu-Cr alloys during mechanical alloying / X. Cui, L.Wang, M.Qi // J. Mater. Sci. Technol. – 2001. – V.17, №S1. – P. 89–92.

19. Николаев, А.К. Хромовые бронзы / А.К. Николаев, А.И. Новиков, В.М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
20. Новиков, А.И. Влияние малых добавок на структуру стареющего сплава медь – хром / А.И. Новиков, В.М. Розенберг // ФММ. – 1974. – Т.37, № 1. – С. 201 – 203.
21. Kalinin, G. Comparative analysis of copper alloys for the heat sink of plasma facing components in ITER / G. Kalinin, R. Matera // J. Nucl. Mater. – 1998. – V.258 – 263, №1. – P. 345–350.
22. Fabritsiev, S.A. Evaluation of copper alloys for fusion reactor divertor and first wall components / S.A. Fabritsiev, S.Z. Zinkle, B.N. Singh // J. Nucl. Mater. – 1996. – V.233 – 237, №1. – P. 127–137.
23. Ishino, S. Radiation effect in copper alloys for heat sink of high heat flux components of a fusion reactor / S. Ishino // Journal of Advanced Science. – 1999. – V.11, №4. – P. 219–227.
24. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1978. – 392с.
25. Лившиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Липецкий. – М.: Металлургия, 1980. – 322 с.
26. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.Н. Елагин, В.А. Ливанов. – М: МИСиС, 2001. – 416 с.
27. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3-х т./ Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т.1. – 992 с. Т.2. – 1024 с.
28. Чернов, А.Н. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / А.Н. Чернов. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
29. Massalaki, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams: V.1–2 / T.B. Massalaki. – Ohio: MetalsPark, 1987. – 2224 p.
30. Wang, X.F. Investigation on the Microstructure and Mechanical Properties of the Spray Formed Cu–Cr Alloys / X.F. Wang, J.Z. Zhao, J. HE // Mater. Sci. Eng. – 2007. – V.69. – P. 460–461.

31. Weatherly, G. C. Precipitation in a Cu–0,55 wt.% Cr alloy / G. C. Weatherly, P. Humble, D. Boarland // *Acta metal.* – 1979. – V.27, №12. – P. 1815–1828.
32. Хлебникова, Ю.В. Анализ структуры и механических свойств текстурованных лент-подложек из бинарных медных сплавов после старения / Ю.В. Хлебникова, Д.П. Родионов, И.В. Гервасьева, Л.Ю. Егорова, Т.Р. Суаридзе // *Журнал технической физики.* – 2015. – Т.85, №10. – С. 69–74.
33. Розенберг, В.М. Дисперсионно-твердеющие пружинные сплавы на медной основе / В.М. Розенберг и др. // *Цветные металлы.* – 1976. – №6. – С. 65–68.
34. Fujii, T Crystallography and morphology of nanosized Cr particles in a Cu–0.2% Cr alloy / T. Fujii, H. Nakazawa, M. Kato, U. Dahmen // *Acta Mater.* – 2000. – V.48, №5. – P. 1033–1045.
35. Lou, M. Y-W. Identification of Cu<sub>5</sub>Zr Phase in Cu–Zr Alloys / M. Y–W. Lou, N. J. Grant // *Metallurgical Transaction A.* – 1984. – V.15. – P. 1491–1493.
36. Kawakatsu J., Suzuki H., Kitano H. // *J. Jap. Inst. Metals.* – 1967. – V.31, № 11. – P. 1253–1257.
37. Ревина, Н.И. Исследование свойств малолегированных сплавов системы медь-хром-цирконий / Н.И. Ревина, А.И. Новиков, А.К. Николаев, В.М. Розенберг // *Изв. Вузов. Цветная металлургия.* – 1978. – №6. – С. 108–110.
38. Ревина, Н.И. Исследование свойств малолегированных сплавов системы медь-хром-цирконий / Н.И. Ревина, А.И. Новиков, А.К. Николаев, В.М. Розенберг // *Изв. вуз. Цветная металлургия.* – 1973. – №6. – С. 106–110.
39. Новиков, А.И. Влияние малых добавок циркония на структуру стареющего сплава медь-хром / А.И. Новиков, В.М. Розенберг // *Физика металлов и металловедение.* – 1974. – Т.37, №1. – С. 201–203.
40. Pan, Z. Microstructure and Properties of Rapidly Solidified Cu-0.81Cr-0.12Zr Alloy / Z. Pan, J. Chen, W. Zhou, J. Li // *Materials Transactions.* – 2013. – V.54, №8. – P. 1403–1407.
41. Batra, I.S. Microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloy / I.S. Batra, G.K. Dey, U.D. Kulkarni // *J. Nucl. Mater.* – 2001. – №299. – P. 91–100.

42. Batra, I.S. Precipitation in a Cu–Cr–Zr Alloy / I.S.Batra, G.K.Dey et al. // *Mater. Sci. Eng.* – 2002. – A356. – P. 32–36.
43. Jin, Y. Correlation between the electrical conductivity and aging treatment for a Cu–15 wt% Cr alloy composite formed in-situ / Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi // *Mater. Lett.* – 1997. – V.32, №5–6. – P. 307–311.
44. Jin, Y. Microstructural evolution of a heavily cold-rolled Cu–Cr in situ metal matrix composite / Y. Jin, K. Adachi, T. Takeuchi // *Mater. Sci. Eng.* – 1996. – V.212, №1. – P. 149–156.
45. Zheng, K.J. A theoretical study of the phase equilibria in the Cu–Cr–Zr system / K.J. Zheng, M. Hamalainen // *J. Alloy. Compd.* – 1995. – V.220, №1–2. – P. 53–61.
46. Zeng, K. J. Phase Relationships in Cu-Rich Corner of the Cu–Cr–Zr Phase Diagram / K. J. Zeng, M. Hämäläinen, K. Lilius // *Scripta Metallurgica et Materialia.* – 1995. – V.32, №12. – P. 2009–2014.
47. Hatakeyama, M Nanostructural Evolution of Cr-rich Precipitates in a Cu–Cr–Zr Alloy During Heat Treatment Studied by 3 Dimensional Atom Probe / M. Hatakeyama et al. // *Mater Trans.* – 2008. V.49, №3.– P. 518–521.
48. Hatakeyama, M 3D-AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu–Cr–Zr alloy / M. Hatakeyama and ect. // *J. Nuc. Mat.* – 2009. – V.386–388. P. 852–855.
49. Кузнецов Г.М., Федоров В.Н., Роднинская А.Л., Наумова Е.А. // *Изв. Выс. Учеб. Зав. ЦветныеМеталлы.* – 1979. – №1. – С. 95–98.
50. David, L.E. Observations of a Cast Cu–Cr–Zr Alloy / L.E. David // *NASA/TM.* — 2006. – №213968. – P. 1–9
51. Mei, Z. Analysis of precipitation in a Cu–Cr–Zr alloy / Z. Mei, L. Guobiao, W. Zidong, Z. Maokui // *China foundry.* – 2008. – V5, №4. – P. 268–271.
52. Chbihi,A. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper / A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette // *Acta Mater.* – 2012. – V.60, №11. – P. 4575–4585.
53. Huuqing, L. Phase and Microstructure Analysis of Cu–Cr–Zr Alloys / L. Huuqing, X. Shuisheng, W. Pengyue, M. Xujun // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2007. – V.23, №6. – P. 795–800

54. Huuqing, L. Study on improvement of conductivity of Cu–Cr–Zr alloy / L. Huuqing, X. Shuisheng, W. Pengyue, M. Xujun // *Rare Metals*. – 2007. – V.26, №2. – P. 124–130.
55. Gleitr, H. Nanocrystalline materials / H. Gleitr // *Progress Mater.Sci.* – 1989. V.33, №4. – P. 223–315.
56. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
57. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
58. Морохов, И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.Д. Трусов, В.И. Лаповок. – М.: Наука, 1984. – 472 с.
59. Сегал, В.М. Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В.М.Сегал, В.И. Резников, А.Е. Доброшевский, В.И. Копылов // *Известия АН СССР. Металлы*. –1981. –№ 1. – С. 115–123
60. Сегал, В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал и др. – Минск: Наука и техника, 1994. – 231 с.
61. Segal, V.M. Materials processing by simple shear / V.M. Segal // *Mat.Sci and Eng.* – 1995. – A197. – P. 157–164.
62. Beyerlein, I.J. Analytical modeling of material flow in equal channel angular extrusion / I.J. Beyerlein, C.N. Tom // *Mater. Sci. Eng.* – 2004. – A380. P. 171–190.
63. FerraseS. Microstructure and properties of copper and aluminum alloy 3003 heavily worked by equal channel angular extrusion / S. Ferrase, K.T. Hartwig, R.E. Goforth, V.M. Segal, // *Metall. Mater. Trans.* – 1997. – V.28,№A. – P. 1047–1057.
64. Iwahashi, Y. An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing / Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon // *Acta Mater.* – 1997. – V. 45, №11. – P. 4733–4741.
65. Iwahashi, Y. Microstructural characteristics of ultrafine-grained aluminum produced using equal-channel angular pressing / Y. Iwahashi et. al. // *Met. Mat. Trans.* – 1998. – V.A29. – P. 2245–2252.

66. Nakashima, K. Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing/ K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon // *Acta Mater.* – 1998. – V.46, №5. – P. 1589–1599.
67. Iwahashi, Y. The process of grain refinement in equalchannel angular pressing / Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon // *Acta Mater.* – 2008. – V.46, № 9. – P. 3317–3331.
68. Добаткин, С.В. Сравнительный анализ структуры и свойств бескислородной меди после различных способов интенсивной пластической деформации / С.В. Добаткин и др.// *Физика и техника высоких давлений.*–2006. –Т.16, № 4. –С. 23–35.
69. Hughes, D.A. Geometrically necessary boundaries and geometrically necessary dislocations / D.A. Hughes, N. Hansen, D.J. Bammann // *Scripta Mater.* – 2003. – V. 48. – P. 147–153.
70. Zhu, Y.T. Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process / Y.T. Zhu, T.C. Lowe // *Mater. Sci. Eng.*– 2000. – V. A291. – P. 46– 53.
71. Muhammad, R. Effect of ECAP Deformation Route on the Degree of Anisotropy of Microstructure of Extremely Low CN Fe–20mass%Cr Alloy / R. Muhammad, M. Hiroyuki, F. Hiroshi // *Metal.* – 2014. – № 4. – P. 5–63.
72. Рыбин, В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В.В. Рыбин. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
73. Rybin, V.V. Regularities of Mesostructures Development in Metals in the Course of Plastic Deformation / V.V. Rybin // *Problems of material science.* – 2003. – N1(33). – P. 9–28.
74. Владимиров, В.И. Дисклинации в кристаллах / В.И. Владимиров, А.Е. Романов. – Л.: Наука, 1986. – 224 с.
75. Rybin, V.V. Junction disclinations in plastically deformed crystals / V.V. Rybin, A.A. Zisman, N.Yu. Zolotarevsky // *Acta Met. Mater.* – 1993. – V.41. –P. 2211–2217.
76. Walgraef, D. Dislocation patterning in fatigued metals as a result of dynamical instabilities / Walgraef D., Aifantis E.C. // *J.Appl.Phys.* – 1985. – V.58, N2. –P. 668–691.

77. Орлов, А.Н. Границы зерен в металлах / А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин. – М.: Металлургия, 1980. – 198 с.
78. Смирнов, Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов / Б.И. Смирнов. – Л.: Наука, 1981. – 275 с.
79. Трефилов, В.И. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов / В.И. Трефилов и др. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 245 с.
80. Козлов, Э.В. Параметры мезоструктуры и механические свойства однофазных металлических материалов / Э.В. Козлов // Вопросы материаловедения. – 2002. – №1(29). – С. 50–69.
81. Малыгин, Г.А. Процессы самоорганизации дислокаций и пластичность кристаллов / Г.А. Малыгин // Успехи физических наук. – 1999. – Т.169, Вып.9. – С. 979–1010.
82. Seefeldt, M. Dislocation in large-strain plastic deformation and work-hardening / M. Seefeldt // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2001. – N2. – P. 44–79.
83. Tsuji, N. Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing / N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino // Scripta Mater. – 2002. – V. 47, № 12. – P. 893–899.
84. Sanusi, K.O. Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-fine Grained Copper Processed by Equal Channel Angular Pressing Technique / K.O. Sanusi, A.S. Afolabi, E. Muzenda // WCECS 2014. – 2014. – San Francisco, USA.
85. Valiev, R. Z. Superior Strength in Ultrafine-Grained Materials Produced by SPD Processing / R. Z. Valiev // Materials Transactions. – 2014. – V. 55, No.1. – P. 13–18.
86. Churakova, A.A. Transformation of the TiNi alloy microstructure and the mechanical properties caused by repeated B2-B19' martensitic transformations / A.A. Churakova, D.V. Gunderov, A.V. Lukyanov, N. Nollmann // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2015. – V.28, №10. – P. 1230–1237.
87. Чуракова, А.А. Влияние термоциклирования на температуры фазовых превращений, структуру и свойства эквиатомного сплава Ti50Ni50 / А.А. Чуракова, Д.В. Гундеров // ФММ. – 2016. – Т.117, №1. – С. 105–112.

88. Shangina, D.V. Structure and Properties of Cu–Cr Alloys Subjected to Shear under Pressure and Subsequent Heating / D.V. Shangina, N.R. Bochvar, S.V. Dobatkin // Russian Metallurgy (Metally). – 2010. – №11. – P. 1046–1052.
89. Dobatkin, S.V. High strength and good electrical conductivity in Cu–Cr alloys processed by severe plastic deformation / S.V. Dobatkin et al. // Materials Letters. – 2015. – V.153. – P. 5–9.
90. Purcek, G. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging / G. Purcek, H. Yanar, M. Demirtas, Y. Alemdag, D.V. Shangina, S.V. Dobatkin // Materials Science & Engineering A. – 2016. – V. 649, №1. – P. 114–122.
91. Vinogradov, A. Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing / A. Vinogradov and ect. // Acta Materialia. – 2002. – V. 50. – P. 1639–1651.
92. Vinogradov, A. Fracture and Fatigue Resistance of Ultrafine Grain CuCrZr Alloy Produced ECAP / A.Vinogradov, K. Kitagawa, V.I. Kopylov // Materials Science Forum. – 2006. – V. 503–504. – P. 811–816.
93. Рыбин, В.В. Природа пластического течения металлов в приконтактной зоне при сварке взрывом / В.В. Рыбин, Э.А. Ушанова, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т.37, Вып. 23. – С. 26–33.
94. Рыбин, В.В. Особенности строения разориентированных структур в бислойной пластине медь-медь, полученной сваркой взрывом / В. В. Рыбин, Э. А. Ушанова, Н. Ю. Золоторевский // Журнал технической физики. – 2013. – Т.83, № 9. – С. 63–72.
95. Сарафанов, Г.Ф. Модель аккомодационного зарождения оборванной субграницы с границы зерна / Г.Ф. Сарафанов, В.Н. Перевезенцев // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т.33, Вып.9. – С. 87–94.
96. Сарафанов, Г.Ф. Моделирование процессов зарождения и формирования оборванных субграниц / Г.Ф. Сарафанов, В.Н. Перевезенцев // Вопросы материаловедения. – 2007. – Вып.1(49). – С.5–19.

97. Сарафанов, Г.Ф. Экранирование упругого поля дисклинаций дислокационным ансамблем / Г.Ф. Сарафанов, В.Н. Перевезенцев // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49, Вып.10. – С.1780–1786.
98. Sarafanov, G.F. Kinetic approach to the description of formation of misorientated crystal regions near disclinations / G.F. Sarafanov, V.N. Perevezentsev // Problems of material science. –2007.– N4(52). –P. 246–251.
99. Рыбин, В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В.В.Рыбин. –М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
100. Estrin, Y. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science / Y. Estrin, A. Vinogradov // Acta Materialia. – 2013. V.61.– P. 782–817.
101. Вергазов, А.Н. Характерные элементы дислокационной структуры в деформированном поликристаллическом молибдене / А.Н. Вергазов, В.А. Лихачев, В.В.Рыбин // ФММ. – 1976. – Т.42, Вып.1. – С. 146–154.
102. Brodova I.G. Fragmentation of the structure in Al-based alloys upon high speed effect / I.G.Brodova et al. // Rev.Adv. Mater. Sci. –2010. –№25.–P. 128–135.
103. Рыбин,В.В. Анализ разориентированных структур в модельном соединении медь-медь, полученном сваркой взрывом/ В.В. Рыбин, Н.Ю. Золоторевский, Э.А. Ушанова // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84, вып. 12, –С.81–95.
104. Ракин, В.Т. Влияние пластической деформации на устойчивость частиц распада в сплаве алюминий-медь / В.Т. Ракин, Н.Н.Буйное // ФММ. – 1961. – Т.11, N 1. – С.59–73.
105. Wilson, D.V. Effect of plastic deformation on carbide precipitation in steel / D.V. Wilson // Acta mater. – 1957. – V.5, N 6. – P.293–302.
106. Белоус, М.В. Изменения в карбидной фазе стали под влиянием холодной пластической деформации / М.В.Белоус, В.Т. Черепин // ФММ. – 1961. – Т.12, N 5. – С. 685–692.
107. Сагарадзе, В.В. Низкотемпературное деформационное растворение интерметаллидных фаз Ni<sub>3</sub>Al (Ti, Si, Zr) в Fe–Ni сплавах с ГЦК решёткой / В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов, Т.М. Лапина // ФММ. – 1994. – Т.78, N 6. – С.49–61.

108. Gleiter, H. Die Formänderung von Ausscheidungen durch Diffusion im Spannungsfeld von Versetzungen / H.Gleiter // *Acta Met.* – 1968. – V.16, N 3. – P.455–464.
109. Гриднев, В.Н. Распад цементита при пластической деформации стали / В.Н. Гриднев, В.Г. Гаврилюк // *Металлофизика.* – 1982. – Т.4, N 3. – С.84–87.
110. Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г. Гаврилюк. – Киев: Наукова думка, 1987. – 208 с.
111. Шабашов, В.А. Фазовые превращения в стали У13 при сильной холодной деформации / В.А. Шабашов и др. // *Проблемы нанокристаллических материалов.* – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – С. 111–133.
112. Дорофеев, Г.А. Деформационно-индуцированное растворение цементита в нанокompозитах  $\alpha$ -Fe + 60 ат.% Fe<sub>3</sub>C / Г.А. Дорофеев, Е.П. Елсуков, А.В.Загайнов, А.Л.Ульянов, Н.Б.Арсентьева // *ФММ.* –2004. – Т.98, N 4. – С.60–65.
113. Дорофеев, Г.А. Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения в нанокompозитах железо-цементит / Г.А.Дорофеев, Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов // *Изв. РАН, сер. физ.* – 2005. – Т.69, N 10. – С.1465–1469.
114. Елсуков, Е.П. Деформационно-индуцированное растворение борида Fe<sub>2</sub>B в нанокристаллическом  $\alpha$ -Fe / Е.П. Елсуков, И.В. Повстугар, Г.А.Дорофеев // *ФММ.* – 2006. – Т.101, N 2. – С. 193–199.
115. Vildanova, N.F. Deformation-induced phase transformation in high-carbon steel / N.F. Vildanova // *Mater. Sci. Engineer.* – 2003. – V.346. – P.196–207.
116. Languillaume, J. Cementite dissolution in heaving drawn pearlitic steel wires / J. Languillaume, G. Kapetski, B. Baudelet // *Acta mater.* – 1997. – V.45, N 3. – P. 1201–1212.
117. Nam, W.J. Effect of interlamellar spacing on cementite dissolution during wire drawing of pearlitic steel wires / W.J. Nam, Ch.M. Bae, S.J. Oh // *Scripta mater.* – 2000. – V.42. – P. 457–463.

118. Hono, K. Cementite decomposition in heavily drawn pearlite steel wires / K. Hono, M. Ohnuma, M. Murayama, S. Nishida, A. Yoshie, T. Takahashi // *Scripta mater.* – 2001. – V.44. – P. 977–983.
119. Ivanisenko, Yu. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in pearlitic steel during high pressure torsion / Yu. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht // *Acta Materialia.* – 2003. – V.51. – P. 5555–5570.
120. Lojkowski, W. Nanostructure formation on the surface of railway tracks / W. Lojkowski, M. Djahanbakhsh, G. Burkle, S. Gierlotka, W. Zielinski, H.-J. Fecht // *Materials Science and Engineering.* – 2001. – 303. – P.197–208.
121. Hong, M.H. Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Investigations of Heavily Drawn Pearlitic Steel Wire / M.H. Hong, W.T. Reynolds, T. Tarui, K. Hono // *Metallurgical and Materials Transactions.* – 1999. – V.30. – P. 717–727.
122. Languillaume, J. Evolution of the tensile strength in heavily cold drawn and annealed pearlitic steel wires / J. Languillaume, G. Kapetski, B. Baudelet // *Materials Letters.* – 1997. – V.33, Iss.3–4. – P.241–245.
123. Гапонцев, В.Л. Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации / В.Л. Гапонцев, В.В.Кондратьев // *Доклады Академии наук.* – 2002. – Т.385, N 5. – С.608–611.
124. Гапонцев, В.Л. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. III. Сплавы с ограниченной растворимостью / В.Л. Гапонцев, И.К.Разумов, Ю.Н. Горностырев, А.Е.Ермаков, В.В.Кондратьев // *ФММ.* – 2005. – Т.99, N 4. – С.26–37.
125. Кесарев, А.Г. Аномальная диффузия и расслоение твердых растворов при действии источников вакансий на стационарной стадии процесса / А.Г. Кесарев, Кондратьев, В.Л. Гапонцев // *ФММ.* – 2004. – Т. 98, N 6. – С.18–24.
126. Шабашов, В.А. Формирование твёрдого раствора бора в Fe–Ni инваре при интенсивной холодной пластической деформации / В.А. Шабашов и др. // *ФММ.* – 2011. – Т.112, N 3. – С.262–272.

127. Shabashov, V.A. Deformation-induced phase transformation in high-carbon steel / V.A.Shabashov and ect. // Mater. Sci. Eng. – 2003. – V.A346, №1–2. – P.196–207.
128. Шабашов, В.А. Структурные и фазовые переходы в азотированных слоях сплавов железа при интенсивной холодной деформации / В.А. Шабашов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. –Т.74, №3.–С. 393–397.
129. Васильев, Л.С. К анализу механизмов, ограничивающих дисперсность порошков, полученных методом механического измельчения / Л.С. Васильев, С.Ф.Ломаева // ФММ. – 2002. – Т.93, N 2. – С. 66–74.
130. Vasil'ev, L.S. On the analysis of mechanism of supersaturation of metal powders with interstitial impurities during mechanoactivation / L.S.Vasil'ev, S.F.Lomayeva // J. Mater. Sci. – 2004. – V.3. – P. 5411–5415.
131. Шабашов, В.А. Неравновесные диффузионные фазовые превращения и наноструктурирование при интенсивной холодной деформации / В.А. Шабашов // Вопросы материаловедения. – 2008. – N 3(55). – С. 169–179.
132. Дерягин, А.И. Явление механо-индуцированного атомного расслоения в Fe–Cr–Ni-сплавах при интенсивной пластической деформации / А.И. Дерягин, Б.М. Эфрос, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе и др.// Физика и техника высоких давлений. – 2010, –Т.20, № 2. –С. 115–132.
133. Колосков, В.М. Концентрационные и структурные превращения в аустенитных хромоникелевых сплавах на основе железа при интенсивной пластической деформации / В.М. Колосков, А.И. Дерягин, Н.Ф. Вильданова, В.Л. Гапонцев // Физическая мезомеханика. – 2006. –Т.9, №5. – С. 97–105.
134. Straumal, В.В. Phasetransitionsduringhighpressure torsionofCu–Coalloys / В.В. Straumal, A.R. Kilmametov, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P.Zięba, A. Kornev, D.A. Molodov // MaterialsLetters. – 2014. – V. 118. – P.
135. Straumal, B. Phase transition Phase transitions in metallic alloys driven by the high pressure torsion / B. Straumal, A. Kornevac, P. Zieba // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2014. – V. 14, № 2. – P. 242–249.

136. Dobatkin, S.V. Specific Features of the Strengthening During Severe Plastic Deformation of Supersaturated Solid Solutions / S.V. Dobatkin, V.V. Zakharov, L.L. Rokhlin // *Materials Science Forum*. – 2006. – V. 503–504. – P. 399–406.
137. Мурашкин, М. Ю. Особенности структуры и механические свойства алюминиевого сплава 6061, подвергнутого обработке равноканальным угловым прессованием в параллельных каналах / М. Ю. Мурашкин, Е. В. Бобрук, А. Р. Кильмаметов, Р. З. Валиев // *Физ. Мет. и Металловед.* – 2009. – Т. 108, №4. – С. 139–146.
138. 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.
139. 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. of Applied Physics*. – 2014. – V. 115, №19.
140. Мелёхин, Н.В. Влияние равноканально-углового прессования на процесс выделения частиц в сплаве Cu–Cr–Zr / Н.В. Мелёхин, В.Н. Чувильдеев // *Физика твёрдого тела*. – 2011. – №5(1). – С. 55–61.
141. Нохрин, А.В. Анализ распада пересыщенного твердого раствора в литом и микрокристаллическом сплаве Cu–Cr–Zr / А.В. Нохрин, Н.В. Мелёхин, В.Н. Чувильдеев // *Вестник ТГУ*. – 2011. – Т. 16, №3. – С. 821–823.
142. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. Пособие для вузов / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
143. Савицкая, Л.К. Методы рентгеноструктурных исследований: Учебное пособие / Л.К. Савицкая. – Томск.: ТГУ, 2003. – 258 с.
144. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.

145. Суворов, Э.В. Физические основы экспериментальных методов исследования реальной структуры кристаллов / Э.В. Суворов. – М.: Институт физики твердого тела РАН, 2003. – 203 с.
146. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по виккерсу: ГОСТ 2999–75. – Введ. 1987–07–01. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 31 с.: ил.
147. Золоторевский, В.С. Механические свойства металлов. Учебник для вузов / В.С. Золоторевский. – М.: МИСИС, 1998. – 400 с.
148. Металлы. Методы испытаний на растяжение: ГОСТ 1497–84. – Введ. 1984–07–16. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 24 с.: ил.
149. Контроль неразрушающий. Измерение удельной электрической проводимости цветных металлов вихретоковым методом: ГОСТ 27333–87. – Введ. 1988–07–01. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 6 с.: ил.
150. Приходько, В.М. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий / В.М. Приходько, Л.Г. Петрова, О.В. Чудина. – М.: Машиностроение, 2003. – 384 с.
151. Hornbogen, E. Grain-size dependence of the mechanical properties of an age-hardening Fe–1%Cu–alloy / E. Hornbogen, G. Staniek // J. Mat. Sci. – 1974. – №9. – P. 879–886.
152. Хорнбоген, Э. Получение гетерогенных микроструктур с использованием рекристаллизации / Э. Хорнбоген // Проблемы разработки конструкционных сплавов: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1980. – С. 229–246.
153. Orowan E Dislocations in Metals / E. Orowan, J. S. Koehler, F. Seitz, W. T. Read, JR. W. Shockley. –New York: AIME, 1954. – 200 p.
154. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов: Учеб. пособие для вузов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Броифин. – М.: Metallurgia, 1986. – 312 с.
155. Фетисов, Г.П. Материаловедение и технология металлов: Учебник для вузов / Г.П. Фетисов и др. – М.: Высшая школа, 2000. – 638 с.

156. Шашков, Д.П. Дислокационный механизм упрочнения: Учеб. пособие. / Д.П. Шашков. – М.: Литературный фонд РФ, 1995. – 60 с.
157. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
158. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И.Х. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976.– 1008 с.
159. Коган, Я.Д. Расчет упрочнения металлов дисперсными нитридами по механизму Мотта-Иабарро и Орована / Я.Д. Коган, А.А. Булгач // Сб. науч. тр.: Повышение надежности и долговечности машин и инструмента методами химико-термической обработки. – М.: МАДИ, 1981. – С 12–21.
160. Ashby, M.F. Strengthening Methods in Crystals / M.F. Ashby. – Amsterdam: Elsevier, 1971. – 137 p.
161. Мак-Лин, Д. Механические свойства металлов: Пер. с англ. / Д. Мак-Лин. – М.: Металлургия, 1965. – 431 с.
162. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
163. Полухин, П.И. Физические основы пластической деформации / П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. – М.: Металлургия, 1982. – 584 с.
164. Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals / N.J. Petch // J. Iron Steel Inst. – 1953. – V.174. – P. 25–28.
165. Hall E.O. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results / E.O. Hall // Proc. Phys. Soc. Ser. B. –1951. – V.64.– P. 747 – 756.
166. Петч, Н.Д. Атомный механизм разрушения / Н.Д. Петч. – М.: Металлургия, 1963. – С. 30.–58.
167. Kuhlmann-Wilsdorf, D. A new theory of work hardening / D. Kuhlmann-Wilsdorf // Trans. AIME. – 1962. V.224, №5. – P. 1047–1061
168. Тушинский, Л.И. Теория и технология упрочнения металлических сплавов / Л.И. Тушинский. – Новосибирск: Наука. Сиб. от., 1990. – 306 с.

169. Кокс, Ю.Ф. Статистическая теория упрочнения сплавов / Ю.Ф. Кокс. // Физика прочности и пластичности: Пер. с англ. – М.: Metallurgy, 1972. – С. 117–132.
170. Эшби, И.Ф. О напряжении Орована / И.Ф. Эшби // В кн.: Физика прочности и пластичности. – М.: Metallurgy, 1972. – С. 88 – 106.
171. Хирш, П.Б. Пластическая деформация двухфазных сплавов, содержащих малые недеформируемые частицы / П.Б. Хирш, Ф.Дж. Хэмпфри // В кн.: Физика прочности и пластичности. – М.: Metallurgy, 1972. – С 158–185.
172. Чувильдеев, В.Н. Рекристаллизация в нано- и микрокристаллических металлах, полученных методами РКУ-Прессования / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, И.М. Макаров // Нано- и Микросистемная Техника. – 2002. – №8. – С. 25-31.
173. Чувильдеев, В.Н. Влияние малых добавок хрома на температуру начала рекристаллизации микрокристаллической меди, полученной методом равноканального углового прессования / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Е.С. Смирнова и др. // ФТТ. – 2006. – Т.48, №8. – С. 1345-1351.
174. Гинс, К.А. Термическая стабильность субмикрокристаллической меди: EXAFS-исследование / К.А. Гинс, А.Ф. Сидоренко, Ю.А. Бабанов, Р.Р. Мулюков, Т. Райх, Х. Функе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – №11. – С. 102-104.
175. Келли, А. Дисперсионное твердение / А. Келли, Р. Николсон. – М.: Metallurgy, 1965. – 230 с.
176. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн. – М.: Бином, 2011. – 400 с.
177. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1981. – 632 с.
178. Фролов, В.В. Химия / В.В. Фролов. – М.: Высшая школа, 1979. – 559 с.
179. Бернштейн, М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов / М.Л. Бернштейн. – М.: Metallurgy, 1968. – Т.1. – 596 с.

180. Чуистов, К.В. Старение металлических сплавов / К.В. Чуистов. – Киев.: Наук. думка, 1985. – 232 с.
181. Zhang, K. The crystallite-size dependence of structural parameters in pure ultrafine copper-grained copper / K. Zhang, I.V. Alexandrov, A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev // *Jornal of Physics D: Applied and Physics*. . – 1997. – 30. – № 21. – P. 3008–3015.
182. Alexandrov, I.V. The X-ray characterization of the ultrafine-grained Cu processed by different methods of severe plastic deformation // I.V. Alexandrov, A.R. Kilmametov, R.Z. Valiev, K. Zhang, K. Lu // *Materials Science & Engineering*. – 1997. – A 234-236. – P. 331–334.
183. Грачева, Т.А. Структура ультрамелкозернистой меди и бронзы // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, Серия: Физика твердого тела*. – 2004. -№ 1. – С. 178-142.
184. Механические свойства нано- и микрокристаллических металлов / А.В. Нохрин и др. – Нижний Новгород.: ННГУ, 2007. – 46 с.
185. Nabarro, F. R. N. The Mechanical Properties of Metallic Solid Solutions / F. R. N. Nabarro/ *Proceedings of the Physical Society*. – 1946. – V.58. – P. 669–676.
186. Козлов, Э.В. Структура и сопротивление деформированию ГЦК ультрамелкозернистых металлов и сплавов / Э.В. Козлов, Н.А. Конева, А.Н. Жданов, Н.А. Попова, Ю.Ф. Иванов // *Физическая мезомеханика*. – 2004. – №7 (4). – С. 93–113.
187. Kozlov, E.V. Structure and Resistance to Deformation of UFG Metals and Alloys / E.V. Kozlov // In: Altan B. *Severe plastic deformation: toward bulk production of nanostructured materials*. – Nova Publishers, 2006. – С. 295–332.
188. Козлов, Э.В. Зеренная структура, геометрически необходимые дислокации и чакстицы вторых фаз в поликристаллах микро- и мезоуровня / Э.В. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова // *Физическая мезомеханика*. – 2009. – №12 (4). – С. 93–106.
189. Zhilyaev, A. P. Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy subjected to intense plastic deformation / A.P. Zhilyaev,

- I. Shakhova, A. Morozova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Materials Science & Engineering*. – 2016. – A 654. – P. 131–142.
190. Никольский, Б.П. Справочник Химика / Б.П. Никольский и др. – М.: Химия, 1966. – Т.1. – 1071 с.
191. Singh, B.N. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Neutron Irradiated Copper and Copper Alloys / B.N. Singh, DJ. Edwards, A. Horsewell, E Toft // *Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark*. – 1995. – V.3, №13. – P. 3–34.
192. Alexandrov, I. V. Microstructure Evolution in a Cu–0.5Cr–0.2Zr Alloy Subjected to Equal Channel Angular Pressing, Rolling or Aging / I. V. Alexandrov, V. D. Sitdikov, M. M. Abramova, E. A. Sarkeeva, K. X. Wei, W. Wei // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2016.
193. Srba, O. Mechanical Properties and Microstructure Development of Ultrafine-grained Cu Processed by ECAP / O. Srba, M. Janeček, J. Čížek, M. Dopita, R. Král // *WDS'08 Proceedings of Contributed Papers*. – 2008. – Part 3. – P. 130–135.
194. Kuzel, R. Microstructure of Equal-Channel Angular Pressed Cu and Cu–Zr Samples Studied by Different Methods / R. Kuzel, M. Janecek, Z. Matej, J. Czek, M. Dopita, O. Srba // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2010. – Volume 41A, – P. 1175 – 1190.

## АВТОРСКИЙ СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

- 1А. Фаизова, С.Н. Неоднородность деформации при РКУП и влияние геометрии оснастки на пластическое течение / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, Д.А. Аксенов, И.А. Фаизов, Н.Г. Зарипов, В.И. Семенов, Р.А. Фаизов // Деформация и разрушение материалов. – 2015. – №1. – С. 15–20.
- 2А. Faizova, S.N. Physical Modelling as Method to Estimate Plastic Flow Homogeneity During ECAP / S.N. Faizova, G.I. Raab, D.A. Aksenov, I.A. Faizov, N.G. Zaripov, V.I. Semenov, R.A. Faizov // Journal of Engineering Science and Technology Review. – 2014. – V.7, №5. –P. 16-19.
- 3А. Фаизова, С.Н. Влияние размера частиц вторых фаз на характер разрушения ультрамелкозернистого сплава Cu-0.1%Sn / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, И.А. Фаизов и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т.59, №1. – С. 98–101.
- 4А. Фаизов, И.А. Растворение частиц вторых фаз сплава системы Cu-Cr-Zr в условиях равноканального углового прессования / И.А. Фаизов, Г.И. Рааб, С.Н. Фаизова, Д.А. Аксенов, Н.Г. Зарипов, Д.В. Гундеров, О.В. Голубев // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Физика. – 2016, – Т.21, №3.–С. 1387–1391.
- 5А. Фаизов, И.А. // Роль фазовых превращений в эволюцию дисперсных частиц в хромовых бронзах при равноканальном угловом прессовании/ И.А. Фаизов, Г.И. Рааб, С.Н. Фаизова, Н.Г. Зарипов, Д.А. Аксенов // Письма о материалах. – 2016. – Т.6, №2. –С. 132–137.

**Публикации в других изданиях**

- 6А. Фаизова, С.Н. Трансформация структуры медных материалов и особенности процессов «растворения-выделения» дисперсных частиц при РКУП / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, Д.А. Аксенов, И.А. Фаизов // Сборник тезисов докладов Открытой школы-конференции стран СНГ – УМЗНМ–2014, Уфа. – 2014.
- 7А. Faizova, S.N. Deformation induced dissolution of the second phase particles in chromium-zirconium bronze during equal channel angular pressing / S.N. Faizova, G.I. Raab, N.G. Zaripov, I.A. Faizov // The 5<sup>th</sup> International Symposium on Bulk Nanostructured Materials: from fundamentals to innovations BNM-2015, Ufa. – 201. – P. 19.
- 8А. Фаизов, И.А. Эволюция частиц вторичных фаз в хромовых бронзах при РКУП / И.А. Фаизов и др. // XXI Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», Магнитогорск. – 2012. – С. 213–214.
- 9А. Фаизов, И.А. Структура и свойства низколегированной хромовой бронзы при различных режимах обработки/ И.А. Фаизов, А.Н. Чувывров, Г.И. Рааб, С.Н. Фаизова, С.В. Дмитриев, Н.Н. Биккулова // Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы, Уфа. – 2012. – С. 191.
- 10А. Фаизова, С.Н. Процессы деформационно-стимулированного растворения и выделения частиц вторичных фаз в высокоэлектропроводных хромовых бронзах в процессе равноканального углового прессования / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, И.А. Фаизов, А.Н. Чувывров, Н.Н. Биккулова // Фазовые превращения и прочность кристаллов, Черноголовка. – 2012. – С. 91.
- 11А. Фаизова, С.Н. Процессы деформационно-стимулированного растворения и выделения дисперсных частиц при РКУП низколегированных сплавов системы Cu-Cr / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, Д.А. Аксенов, И.А. Фаизов // Сборник конференции. 6 Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение», Тольятти. – 2013. – С. 155.

- 12А. Фаизова, С.Н. Фазовые и структурные превращения в низколегированной хромовой бронзе в условиях интенсивной пластической деформации / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, Д.А. Аксенов, И.А. Фаизов // Сборник тезисов докладов XIII международной конференции Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов – ДСМСМС–2014, Екатеринбург. – 2014.
- 13А. Фаизова, С.Н. Нетипичные фазовые превращения в сплавах системы Cu-Cr при обработке методами ИПД / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, Д.А. Аксенов, И.А. Фаизов // Сборник тезисов докладов Открытой школы-конференции стран СНГ – УМЗНМ–2014, Уфа. – 2014.
- 14А. Фаизов, И.А. Структурные и фазовые превращения в низколегированной хромовой бронзе в условиях интенсивной пластической деформации / И.А. Фаизов, С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, Д.А. Аксенов // Сборник тезисов Международной конференции «Бернштейновские чтения», Москва. – 2014.
- 15А. Фаизова, С.Н. Эволюция распределения частиц вторых фаз при наноструктурировании низколегированных хромовых бронз / С.Н. Фаизова, Г.И. Рааб, И.А. Фаизов и др. // Международная конференция. Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций, Томск. – 2015.