

Исследование структуры, физико-механических свойств и термической стабильности наноструктурированных меди и бронзы, полученных методом ДКУП

Хомская И.В.^{1,†}, Зельдович В.И.¹, Макаров А.В.², Хейфец А.Э.¹,
Фролова Н.Ю.¹, Шорохов Е.В.³

¹Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

²Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург

³Российский Федеральный ядерный центр–ВНИИ технической физики, г. Снежинск

[†]khomskaya@imp.uran.ru

Study of the structure, physico-mechanical properties and thermal stability of nanostructured copper and bronze processed by DCAP

I.V. Khomskaya¹, V.I. Zeldovich¹, A.V. Makarov², A.E. Kheifets¹,
N.Y. Frolova¹, E.V. Shorohov³

¹ Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg

² Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg

³Russian Federal Nuclear Center-Institute of Technical Physics, Snezhinsk

Исследовано деформационное поведение и структурные превращения в меди (99,8%Cu) и электротехнической бронзе (Cu-0,09%Cr-0,08%Zr), подвергнутых динамическому канально-угловому прессованию. Изучены свойства и термическая устойчивость полученных наноструктурированных состояний.

Ключевые слова: объемные наноматериалы, высокоскоростная деформация, микротвердость, кинетическое микроинdentирование, термическая стабильность

The deformation behavior and structural changes in the copper (99.8% Cu) and electrical bronze (Cu-0.09% Cr-0.08%Zr) subjected to the dynamic channel-angular pressing are investigated. The properties and thermal stability of the obtained nanostructured state are studied.

Key words: bulk nanomaterials, high-rate deformation, microhardness, kinetic microindentation, thermal stability

1. Введение

Создание конструкционных наноструктурированных (НС) материалов – одно из приоритетных направлений современного материаловедения [1-3]. Высокоэнергетические воздействия открывают возможность получения объемных НС-материалов в течение микросекундных интервалов времени за счет импульсных источников энергии, без использования энергоемкого и дорогостоящего прессового оборудования. Используемый в данном исследовании новый метод динамического канально-углового прессования – ДКУП, разработанный в РФЯЦ-ВНИИТФ (Снежинск) [4], является одним из таких способов воздействия. В предыдущих работах было показано, что метод ДКУП, позволяющий реализовать сверхвысокие скорости (до 10^5 с⁻¹) деформирования материалов, способствует формированию неравновесных смешанных субмикро- и нанокристаллических (СМК и

НК) структур с высокими механическими свойствами в меди, титане и сплавах алюминия при прессовании в один-четыре прохода [5-8]. Установлено, что при ДКУП на результирующую структуру материала оказывают влияние высокоскоростная деформация сдвига и ударно-волновая деформация сжатия [5,6]. При нагреве в СМК и НК меди, полученной деформационными методами, развиваются релаксационные процессы, приводящие к переходу в крупнозернистое состояние и потере высоких физико-механических свойств [1,2,8]. Известно, что легирование хромом и цирконием (0,6-1 мас.%), незначительно снижая электропроводность меди, деформированной прокаткой и квазистатическим РКУП, повышают ее прочностные свойства и температуру рекристаллизации [9-11]. Представляло интерес сравнить упрочнение и структуру меди и бронзы (легированной

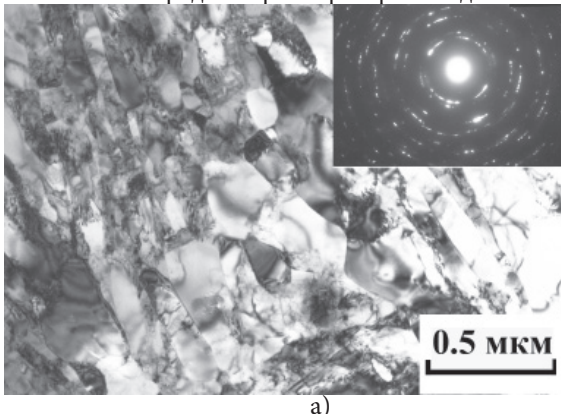
менее 0,2 мас.% хрома и циркония) за счет применения метода ДКУП и последующих отжигов.

2. Материалы и методы исследования

Материалами для исследования служили медь чистотой 99,8% и хромоциркониевая бронза (мас. %): Cu-основа; Cr-0,09; Zr-0,08; прочие-0,1. Образцы диаметром 16 и длиной 65 мм подвергали предварительным термическим обработкам и ДКУП. Режимы обработок и исходные микроструктуры описаны ниже. Нагружение образцов проводили в РФЯЦ-ВНИИТФ. Разгон образцов до скоростей 200-250 м/с осуществляли с помощью пороховых зарядов в специальной пушке. Образцы направляли в разъемную многоразовую матрицу, содержащую два канала разного диаметра (16 и 14 мм), пересекающихся под углом 90° (схема установки и технология процесса ДКУП описаны в [4-8]). ДКУП проводили в один, три и четыре прохода. После первого прохода образец поворачивали вокруг своей оси на 180°, после второго - на 90°, после третьего - на 180°, для того, чтобы задействовать все четыре плоскости сдвига. Скорость деформации материала - 10^4 - 10^5 с⁻¹, длительность одного прохода - 500 мкс, давление в области угла поворота не превышало 2 ГПа. Металлографическое и электронно-микроскопическое исследования выполняли на шлифах и фольгах, вырезанных вдоль направления вытяжки. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н с погрешностью менее 10%. Микротвердость по методу восстановленного отпечатка определяли на приборе Leica VMHT AUTO при нагрузке 0,245 Н, скорости нагружения 40 мкм/с и выдержке под нагрузкой 15 с. Кинетическое микроиндентирование с записью диаграммы нагружения проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XUm согласно стандарту ISO 14577 при максимальной нагрузке на индентор Виккерса 0,245 Н, времени нагружения 5 сек, выдержке при нагрузке 20 сек и времени разгрузки 5 сек. Погрешность характеристик микротвердости и микроиндентирования по 10-12 измерениям определяли с доверительной вероятностью $p=0,95$.

3. Результаты и их обсуждение

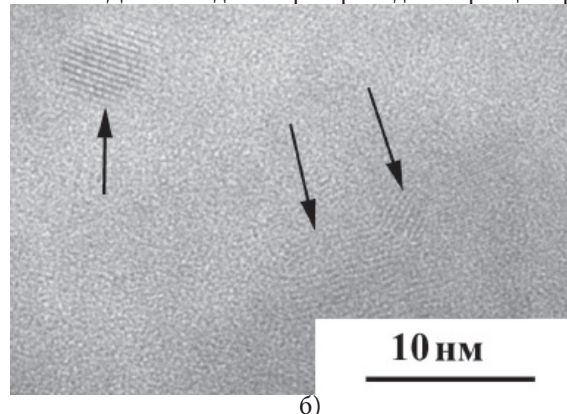
Эволюция структуры при ДКУП. В исходном отожженном состоянии средний размер зерна меди чистотой



а)

99,8% составлял 100 мкм; микротвердость - 780 МПа. После ДКУП в четыре прохода по всей длине образцов формируется однородная тонкая (0,5-1 мкм) волокнистая структура с необычной волнообразной формой волокон, микротвердость 1500-1550 МПа [10]. «Гребни» волн расположены под углом 30-35° к продольной оси образца, что согласуется с результатами РКУП [2] и схемой деформации при ДКУП [5]. Внутри волокон выявлена неравновесная структура, состоящая из зерен и субзерен размерами 50-350 нм (рис. 1 а). Наличие в структуре зерен с небольшой плотностью дислокаций свидетельствует о частичном протекании при ДКУП релаксационных процессов, в том числе динамической полигонизации и динамической рекристаллизации. Статистический анализ показал, что полученная структура неоднородна по типу границ и размеру кристаллитов. Количество зерен и субзерен размером 50-100 и 150-350 нм в меди после ДКУП составляет 35 и 65%, средний размер - 145 нм [7,8]. Образование неравновесных структур, содержащих малоугловые и большеугловые границы зерен в различном процентном соотношении, а также дефектных структур внутри зерен и субзерен разной степени совершенства характерно и для СМК и НК материалов, полученных деформационными методами [1-3,12,13]. Границы и структура зерен/субзерен меди после ДКУП (рис. 1 а), были изучены при помощи высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Исследование показало, что границы, наблюдаемые в меди после ДКУП, имеют более высокую степень совершенства, чем после КГД и РКУП [1,2], что связано с протеканием релаксационных процессов в меди при ДКУП [6-8]. Внутри зерен/субзерен и вблизи границ обнаружены участки размером 3-7 нм, кристаллическая решетка которых практически не имеет искажений и не содержит дефектов (рис. 1 б). Образование таких наночастиц в меди чистотой 99,8% при ДКУП можно объяснить двумя причинами: формированием наночастиц вторичных фаз, согласно [13], и начальными стадиями образования «зародышей» динамической рекристаллизации [7,8]. Наличие наночастиц вторичных фаз может привести к повышению термической стабильности НС меди.

В исходном состоянии (после закалки от 990°C в ледяную соленую воду) размер зерен Cu-0,09%Cr-0,08%Zr бронзы составлял 200-400 мкм, микротвердость - 680 МПа. После ДКУП в один и три прохода в образцах брон-



б)

Рис. 1. Структура меди чистотой 99,8% после ДКУП в 4 прохода: а - зерна-субзерна внутри волокон меди; б - внутризеренные наночастицы.

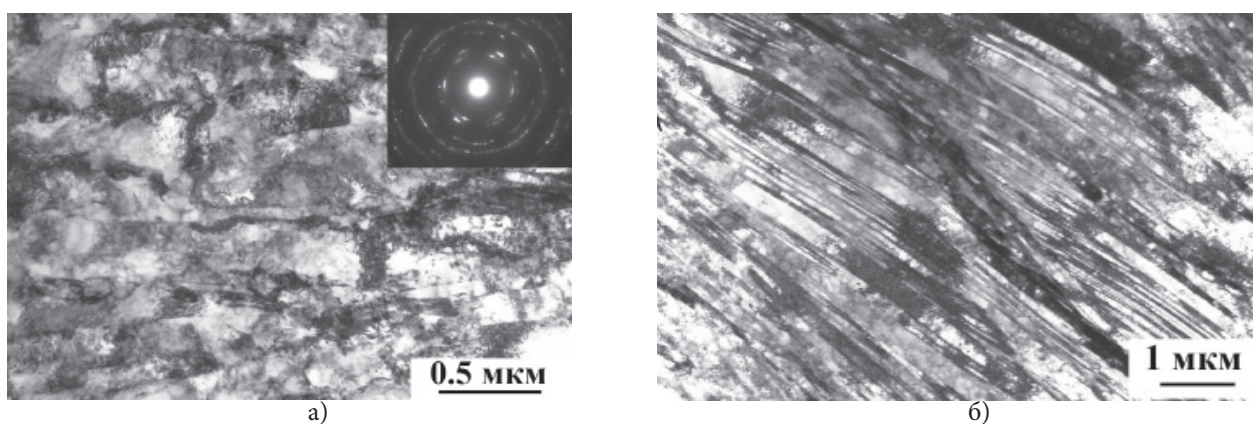


Рис. 2. Структура бронзы Cu-0,09%Cr-0,08%Zr после ДКУП, 3 прохода: а - субзерна внутри волокон; б - нанодвойники внутри полос локализованного сдвига.

зы формируются волокнисто-полосовые структуры, микротвердость которых составляет 1400 и 1600 МПа. Полосы локализованного сдвига располагаются под углом 30° к продольной оси образцов, что согласуется со схемой деформации при ДКУП [5]. Между полосами выявляются тонкие вытянутые волокна (полосы «второго порядка»), что связано с локализацией сдвиговой деформации в продольном направлении. Структурное исследование показало, что полосы сдвига состоят из зерен микронного и субмикронного размеров. Внутри волокон обнаружена СМК-структура, состоящая из субзерен размером 200-400 нм с внутренней дислокационной структурой (рис. 2 а). В полосах сдвига выявлены многочисленные нанодвойники деформации, что приводит к существенной диспергизации структуры бронзы (рис. 2 б). Необходимо отметить, что ДКУП меди не приводило к такому развитию двойникования. То есть, легирование меди микродобавками хрома и циркония изменяет механизм деформации при ДКУП. Таким образом, ДКУП бронзы в три прохода создает дисперсную структуру и повышает микротвердость в 2,4 раза по сравнению с исходным состоянием.

Изменение физико-механических свойств при ДКУП. Поскольку хромоциркониевые бронзы используются для электродов машин контактной сварки [10], представляло интерес провести измерения твердости и удельной контактной твердости исследуемой НС бронзы, полученной методом ДКУП, оценить ее способность выдерживать механические нагрузки без остаточного формоизменения, а также сравнить полученные результаты с аналогичными характеристиками НС меди. Измерения микротвердости по методу восстановленного отпечатка показали, что после ДКУП в один и три прохода микротвердость исследуемой бронзы (Cu-0,09%Cr-0,08%Zr) возрастает от 680 до 1400 и 1610 МПа, то есть в 2,1 и 2,4 раза, соответственно, по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием. Для сравнения, микротвердость меди чистотой 99,8% после ДКУП в 4 прохода увеличивается в 1,4-1,8 раза.

Данные кинетического микроиндентирования образцов меди и бронзы в исходном крупнокристаллическом состоянии и после ДКУП (НС состояние) приведены в табл. 1. Видно, что ДКУП приводит к снижению значений максимальной (h_{max}) и остаточной (h_p) глубины вдавливания индентора, а также к росту твердости

по Мартенсу НМ (которая учитывает наряду с пластической также и упругую деформацию) и твердости вдавливания при максимальной нагрузке (H_{IT}). Если у НС меди НМ и H_{IT} после четырех проходов ДКУП увеличились в 1,4 раза, то у НС бронзы рассматриваемые прочностные характеристики возросли в 2,4 и 2,7-2,8 раз после одного и трех проходов ДКУП, соответственно. Необходимо отметить, что высокоскоростное прессование оказывает различное влияние на контактный модуль упругости (E^*) исследуемых меди и бронзы, что связано с их различным исходным состоянием и содержанием легирующих элементов (см. табл. 1). Контактный модуль упругости рассчитывали по формуле $E^* = E / (1 - \nu^2)$, где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. Видно, что после ДКУП величина E^* отожженной меди чистотой 99,8% незначительно (на 7%) снизилась, что, по-видимому, связано с некоторым уменьшением модуля Юнга и коэффициента Пуассона меди из-за увеличения количества дефектов в кристаллической решетке при деформировании. Величина E^* бронзы, деформированной методом ДКУП, возросла на 21-27%, что, по-видимому, обусловлено влиянием находящихся в твердом растворе легирующих элементов (хрома и циркония) на напряженное состояние материала при деформировании. А небольшое (на 5%) уменьшение E^* при увеличении числа проходов от одного до трех объясняется увеличением дефектности структуры при дальнейшем увеличении степени деформации.

Анализ результатов кинетического микроиндентирования показал, что в результате деформирования методом ДКУП возрастает работа обратной упругой деформации вдавливания (W_e), величина которой зависит от отношения твердости к контактному модулю упругости материала: чем выше это отношение, тем большая работа затрачивается на упругую деформацию и тем большая энергия упругой деформации высвобождается при снятии измерительной нагрузки [14]. Наблюдаемое увеличение значения W_e у НС меди после четырех проходов ДКУП на 28% по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием обусловлено одновременным повышением твердости (НМ) и небольшим уменьшением контактного модуля упругости (E^*). Увеличение значения W_e у НС бронзы на 44% связано с существенно преобладающим ростом твердости по сравнению с повышением контактного модуля упругости. Общая ме-

Таблица 1.

Результаты кинетического микроиндентирования меди и бронзы.

Материал и его состояние	h_{\max} , мкм	h_p , мкм	H_M , ГПа	H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	$W_e \cdot 10^{-3}$, мкДж	$W_t \cdot 10^{-3}$, мкДж
Cu (чистотой 99,8%), отжиг	2,91±0,06	2,71±0,19	1,16±0,05	1,26±0,05	146±3	16,3±0,4	231±5
Cu (99,8%), ДКУП, 4 прохода	2,46±0,02	2,21±0,07	1,63±0,03	1,81±0,03	136±3	20,9±0,5	194±3
Cu-Zr-Cr бронза, закалка	3,72±0,06	3,52±0,22	0,70±0,02	0,76±0,02	124±3	14,4±0,3	318±5
Cu-Zr-Cr, ДКУП, 1 проход	2,43±0,06	2,19±0,22	1,65±0,08	1,85±0,09	158±4	18,5±0,8	195±4
Cu-Zr-Cr, ДКУП, 3 прохода	2,30±0,04	2,02±0,17	1,87±0,08	2,10±0,09	151±3	20,7±0,6	183±3

Таблица 2.

Параметры упругого восстановления (R_e), удельной контактной твердости (H_{IT}/E^*) и сопротивления пластической деформации (H_{IT}^3/E^{*2}) меди и бронзы.

Материал и его состояние	R_e , %	$(H_{IT}/E^*) \cdot 10^2$	H_{IT}^3/E^{*2} , МПа
медь (99,8% Cu), отжиг	6,8	0,86	0,09
медь (99,8% Cu), ДКУП, 4 прохода	10,4	1,33	0,32
бронза (Cu-Zr-Cr), закалка	5,3	0,61	0,03
бронза (Cu-Zr-Cr), ДКУП, 1 прохода	9,8	1,17	0,25
бронза (Cu-Zr-Cr), ДКУП, 3 прохода	12,0	1,39	0,41

ханическая работа вдавливания W_t , которая состоит из работы пластической деформации и работы упругого восстановления, для НС меди и НС бронзы снижается в сравнении с исходным крупнокристаллическим состоянием (см. табл. 1), поскольку упрочненный при ДКУП материал меньше деформируется при микроиндентировании.

В табл. 2 представлены рассчитанные на основе характеристик микроиндентирования параметры упругого восстановления $R_e = ((h_{\max} - h_p)/h_{\max}) \times 100\%$, удельной контактной твердости H_{IT}/E^* и сопротивления пластической деформации H_{IT}^3/E^{*2} , по которым оценивают стойкость поверхностных слоев различных материалов и покрытий к деформированию при контактом воздействии, а также износостойкость [15-18]. Видно, что в результате ДКУП упругое восстановление и удельная контактная твердость увеличиваются в 1,5 раза у меди после четырех проходов ДКУП и в 1,8-2,3 раза у бронзы после одного - трех проходов ДКУП по сравнению с исходным состоянием (табл. 2). Эти параметры характеризуют долю упругой деформации при индентировании и, соответственно, способность материала выдерживать механические нагрузки без остаточного формоизменения [15,17]. Необходимо отметить, что особенно существенно (в 3,5 раза у меди после четырех проходов ДКУП и в 8,3 - 13,7 раз у бронзы после одного - трех проходов ДКУП) возрастает отношение H_{IT}^3/E^{*2} , которое принято считать прямой качественной характеристикой сопротивления пластической деформации [16]. Таким образом, по данным микроиндентирования НС медь и еще в большей степени НС бронза характеризуются повышенным сопротивлением контактному механическому воздействию по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием.

В работе [18] с использованием микроиндентирования показано, что повышенное сопротивление сильнодеформированных материалов с наноструктурированной поверхностью пластическому деформированию при контактом нагружении обеспечивает высокое сопро-

тивление таких материалов различным видам изнашивания. То есть, можно ожидать положительного влияния обработки ДКУП не только на прочностные характеристики НС меди и НС бронзы (см. табл. 1 и 2), но и на их износостойкость, что важно для практического применения исследуемых материалов.

Термическая стабильность. На рис. 3 представлены результаты исследования влияния нагрева на устойчивость неравновесных дефектных НС состояний, полученных в меди и бронзе при ДКУП. Видно, что зависимости микротвердости НС меди и НС бронзы от температуры отжига качественно различные. Увеличение температуры отжига приводит к снижению микротвердости НС меди (кривая 1, рис. 3), что обусловлено развитием релаксационных процессов возврата (при 100-150°C), рекристаллизации (150-220°C) и переходу в крупнозернистое состояние (при 300-400°C) [8].

Иная картина наблюдается при нагреве НС бронзы (кривая 2, рис. 3). Нагрев до 350°C практически не влияет на величину микротвердости. Отжиг при 400°C дополнительно повышает микротвердость НС бронзы от 1600 до 1780 МПа. Структурные исследования показали, что увеличение микротвердости НС бронзы при 400°C обусловлено дополнительным упрочнением за счет выделения наночастиц (5-10 нм) фазы старения. Наночастицы фазы старения, выделяясь на дислокациях, задерживают начало рекристаллизации. Рекристаллизация НС бронзы начинается при 500°C и заканчивается при 600°C, с чем связано основное падение микротвердости (кривая 1, рис. 3). При нагреве до 500-650°C частицы фазы старения укрупняются и задерживают миграцию большеугловых границ, тем самым препятствуя развитию рекристаллизации (рис. 4). Необходимо отметить, что даже нагрев до 700°C не приводит к существенному росту зерна (размер зерен не превышает 5-6 мкм) и разупрочнению бронзы как это наблюдалось при нагреве меди до 400°C (кривая 1, рис. 3).

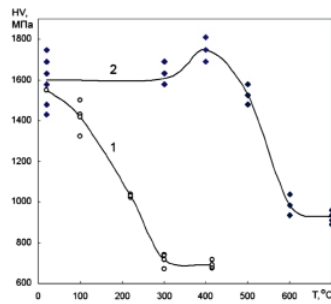


Рис. 3. Зависимости микротвердости от температуры отжига (старения); 1- НС медь, ДКУП, 4 прохода; 2- НС бронза, ДКУП, 3 прохода.

4. Заключение

Показано, что наноструктурирование меди методом ДКУП обеспечивает увеличение твердости по Виккерсу, по Мартенсу и твердости вдавливания в 1,4 раза по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием. Еще более значительный рост указанных характеристик прочности (в 2,1-2,8 раза) при одновременном повышении контактного модуля упругости достигается при ДКУП бронзы. Установлена повышенная способность НС меди и, особенно, НС бронзы выдерживать механические контактные нагрузки без пластического деформирования. Показано, что интервал рекристаллизации НС меди и НС бронзы, полученных при высокоскоростном прессовании методом ДКУП, составляет 150-220°C и 500-600°C, соответственно. Таким образом, легирование меди хромом и цирконием в количестве до 0,1мас.% повышает ее твердость на 1000 МПа и термическую стабильность на 350-380°C.

Авторы выражают благодарность И.Ю.Малыгиной за участие в экспериментах. Работа выполнена по плану РАН (№ г.р.01201064335) и при частичной поддержке проектов Президиума РАН (12-П-2-1030), УрО РАН (12-Т-1-1010) и РФФИ (11-03-00047).

Литература

1. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003, 278 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
3. Глезер А.М., Громов В.Е. Наноматериалы, созданные путем экстремальных воздействий. Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2010, 171 с.
4. Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Валиев Р.З. Способ динамической обработки материалов: Патент № 2283717. РФ, Бюллетень изобретений. 2006, № 26, С. 64.
5. Зельдович В. И., Шорохов Е. В., Фролова Н. Ю. и др. Высокоскоростная деформация титана при динамическом канально-угловом прессовании. ФММ, 2008, Т. 105, № 4, С. 431-437.
6. Хомская И.В., Зельдович В.И., Шорохов Е.В. и др. Особенности формирования структуры в меди при динамическом канально-угловом прессовании ФММ, 2008, Т. 105, № 6, С. 621-629.
7. Хомская И.В., Шорохов Е.В. Зельдович В.И. и др. Исследование структуры и механических свойств

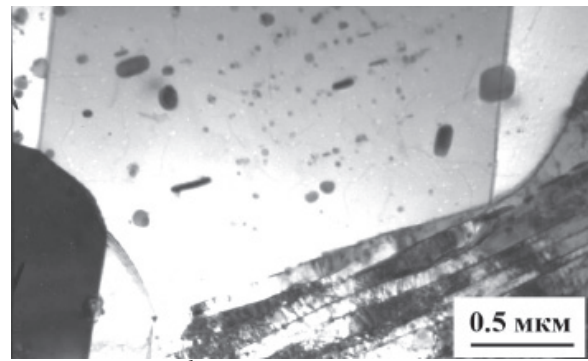


Рис. 4. Ряды частиц фазы старения в рекристаллизованном зерне бронзы Cu-0,09%Cr-0,08%Zr после ДКУП в 1 проход и отжига при 650°C.

субмикрокристаллической меди, полученной высокоскоростным прессованием. ФММ, 2011, Т. 111, № 6, С. 639-650.

8. Хомская И.В., Шорохов Е.В. Зельдович В.И. и др. Получение субмикрокристаллических и нанокристаллических структур в меди при высокоскоростном деформировании. Перспективные материалы, 2011, Спец. выпуск (12) июнь, С. 559-564.
9. Розенберг В.М., Дзуцев В.Т. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди. Справочник. М. Металлургия. 1989. 325 с.
10. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Справочник. М. Машиностроение. 2004. 336 с.
11. Vinogradov A., Patlan V., Suzuki Y. et al. Structure and properties of ultra-fine grain Cu-Cr-Zr alloy produced by equal-channel angular pressing. Acta Mater., 2002, V.50, P.1639-1651.
12. Рыбин. В.В. Большие пластические деформации и разрушение материалов. М.: Металлургия. 1986. 224 с.
13. Козлов Э.В., Конева Н.А. Дальнедействующие поля внутренних напряжений в ультрамелкозернистых материалах. Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем. Томск: НТЛ, 2004, С. 83-110.
14. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, 1992, V. 7, № 6, P. 1564-1583.
15. Cheng Y.T., Cheng C.M. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation. Applied Physics Letters, 1998, V. 73, № 5, P. 614-618.
16. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings. Surface and Coatings Technology, 2003, V. 174-175, P. 725-731.
17. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Установление предельных значений твердости, упругой деформации и соответствующего напряжения материалов методом автоматического индентирования Материаловедение, 2008, № 8, С. 15-21.
18. Макаров А.В., Поздеева Н.А., Саврай Р.А. и др. Повышение износостойкости закаленной конструкционной стали наноструктурирующей фрикционной обработкой. Трение и износ, 2012, Т. 33, № 6, С. 444-455.