

# Особенности структурно-фазовых превращений в циркониевой бронзе Cu-0,18%Zr после кручения под гидростатическим давлением и нагрева

Добаткин С.В.<sup>1,2,†</sup>, Янечек М.<sup>3</sup>, Бочвар Н.Р.<sup>1</sup>, Шаньгина Д.В.<sup>1,2</sup>

<sup>†</sup> [dobatkin@imet.ac.ru](mailto:dobatkin@imet.ac.ru)

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект 49, 119991, Москва

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, Ленинский проспект 4, 119049, Москва

<sup>3</sup>Карлов университет, Овочки 5, 116 36, Прага, Чешская Республика

Показано, что кручение под гидростатическим давлением (КГД) сплава Cu-0,18%Zr приводит к формированию субмикроструктурной структуры с размером зерна 200-250 нм. Изучение удельного электросопротивления сплава Cu-0,18% Zr показало, что в ходе КГД оно увеличивается по сравнению с недеформированным состоянием, причем тем больше, чем выше степень деформации. Это может быть связано с изменением зеренной и субзеренной структуры, а также с процессами растворения частиц второй фазы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  в ходе деформации. Уменьшение значений удельного электросопротивления сплава Cu-0,18% Zr после КГД при нагреве в интервале температур 250-400°C и сохранение или повышение значений микротвердости после КГД в этом температурном интервале свидетельствуют о протекании процессов старения с выделением частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ , что подтверждает факт частичного пересыщения твердого раствора на основе меди цирконием в ходе деформации.

**Ключевые слова:** медные сплавы, интенсивная пластическая деформация, кручение под гидростатическим давлением, ультрамелкозернистая структура, микротвердость, удельное электросопротивление.

## Features of structural phase transformations in zirconium Cu-0.18% Zr alloy after high-pressure torsion and heating

S.V. Dobatkin<sup>1,2</sup>, M. Janecek<sup>3</sup>, N.R. Bochvar<sup>1</sup>, D.V. Shangina<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Federal State Budget Institution of Science A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Leninskiy prospect 49, 119991, Moscow

<sup>2</sup>National Science and Technology University "MISA", Laboratory of Hybrid Nanostructured Materials, Leninskiy prospect 4, 119049, Moscow

<sup>3</sup>Karlov University, Ovocný trh 5, 116 36, Prague, Czech Republic

It is shown that high pressure torsion (HPT) of Cu-0.18%Zr alloy leads to formation of submicrocrystalline structure with the grain size of 200-250 nanometers. Studying of electrical resistivity of the Cu-0.18% Zr alloy showed that during HPT it increases with increasing the strain in comparison with initial not deformed state. It can be connected with changes of grain and subgrain structure, and also with processes of dissolution of particles of the second phase  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  during deformation. Decreasing of electrical resistivity values of Cu-0.18% Zr alloy after HPT during heating in the temperatures range of 250-400°C and preservation or increase of microhardness values in this temperature interval reveal of aging processes with allocation of  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  particles and confirm the fact of partial supersaturation of solid solution of copper with zirconium during deformation.

**Keywords:** copper alloys, severe plastic deformation, high pressure torsion, ultrafine grained structure, microhardness, electrical resistivity.

### 1. Введение

В настоящее время показана возможность получения нано- (размер зерна менее 100 нм) и субмикроструктурной (размер зерна в диапазоне 100-1000 нм) структуры при реализации различных схем интенсивной пластической деформации (ИПД), таких как кручение под гидростатическим давлением, равноканальное уг-

ловое прессование, мультиосевая деформация, винтовая экструзия, аккумулируемая прокатка с соединением и др. [1-4].

Медные сплавы, легированные цирконием в количествах до 1% (по массе), составляют группу низколегированных дисперсионно-твердеющих сплавов, характеризующихся хорошим сочетанием тепло- и элект-

тропроводности с прочностными свойствами и жаростойкостью. Они широко используются в промышленности в качестве электродов контактной сварки.

В последнее время достаточно большое внимание уделяется изучению структуры и свойств медных сплавов после интенсивной пластической деформации с целью использования их в электротехнической промышленности. Но практически все работы были посвящены равноканальному угловому прессованию (РКУП) медных сплавов [5-14], и лишь несколько – кручению под гидростатическим давлением (КГД) [15-17]. РКУП дает возможность получать относительно большие заготовки, но при невысоких давлениях, что приводит к формированию только субмикроструктурной структуры. На наш взгляд, представляется целесообразным изучение предельного измельчения структуры промышленных медных сплавов. Для получения такого предельного состояния требуются высокие давления и степени деформации, реализуемые в частности при кручении под гидростатическим давлением (КГД) [18,19].

Целью работы является изучение закономерностей изменения структурно-фазового состояния и микротвердости Cu-0,18% Zr сплава при кручении под гидростатическим давлением и последующем нагреве.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве материала исследования выбран сплав Cu - 0,18 масс. % Zr. Прутки сплава диаметром 70 мм после теплой экструзии при температуре 500 °С (степень вытяжки 5,4), был разрезан на заготовки диаметром 8 мм и толщиной 0,6 мм и подвергнут кручению под гидростатическим давлением (КГД). Деформацию осуществляли на наковальне Бриджмена при комнатной температуре со скоростью 1 об/мин. Для исследования влияния приложенного давления и степени деформации на структуру и свойства сплава, КГД проводили под давлениями 2 и 4 ГПа, при каждом из которых осуществляли 3, 5 и 15 оборотов. Для получения постоянной конечной толщины, КГД проводили в «лунке» глубиной 0,6 мм.

Измерения микротвердости и удельного электросопротивления проводили на образцах в исходном состоянии, после КГД и после последующего нагрева. Образцы нагревали до температур от 50 до 500 °С (с интервалом в 50 °С) в электрической печи сопротивления с выдержкой образцов при каждой температуре в течение 1 ч. Микротвердость измеряли на приборе 402 MVD Instron Wolpert Wilson Instruments с нагрузкой 50 г при выдержке 10 с.

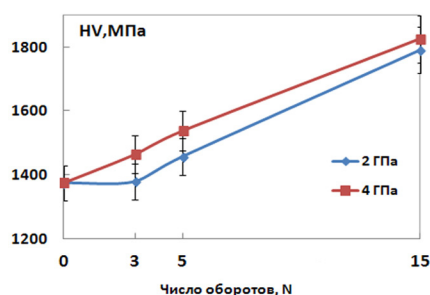


Рис. 1. Зависимость микротвердости от степени деформации.

Измерения проводили на расстоянии 2 мм от центра образца (середина радиуса). Электросопротивление измеряли на микроомметре БСЗ-010-2 на плоских образцах размером 0,3х6х8 мм.

Структурные исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2000 FX. Фольги для ПЭМ изготавливали методом электролитического утонения в растворе 33 % азотной кислоты и 67 % этилового спирта.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Влияние степени деформации

С увеличением степени деформации микротвердость повышается вплоть до N = 15 оборотов (рис.1).

Эта закономерность отличается от типичной закономерности, когда микротвердость при N = 5 оборотах выходит на установившуюся стадию [19]. Это может быть связано с изменением зеренной и субзеренной структуры, а также с процессами растворения частиц второй фазы Cu<sub>2</sub>Zr в ходе ИПД. Значения микротвердости для давления 4 ГПа находится несколько выше, чем для давления 2 ГПа, но в пределах погрешности.

Исследование структуры сплава показало существенное измельчение зерна твердого раствора на основе

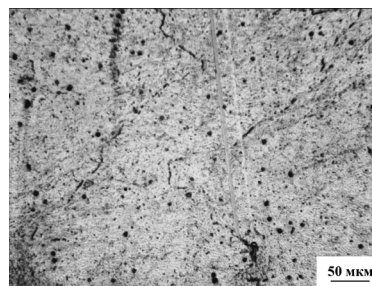


Рис. 2. Структура сплава Cu-0,18%Zr после теплой экструзии.

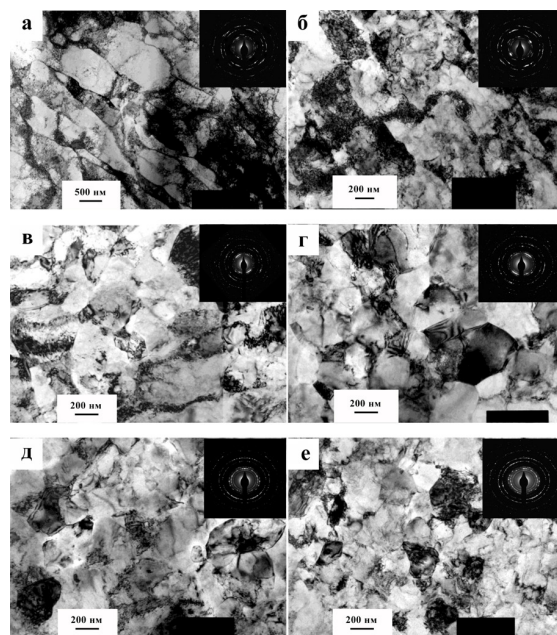


Рис. 3. Структура сплава Cu-0,18%Zr после КГД под давлением 2 ГПа (а, в, д) и 4 ГПа (б, г, е) со степенями деформации N=3 (а, б), N=5 (в, г) и N=15 (д, е) оборотов.

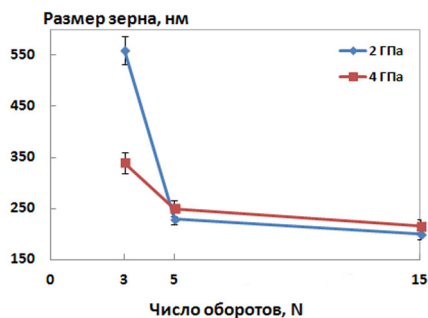


Рис. 4. Зависимость размера зерна от степени деформации.

меди в процессе ИПД. После теплой экструзии структура сплава состоит из зерен твердого раствора на основе меди с равномерно распределенными частицами  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ , средний размер которых составляет  $\sim 4$  мкм (рис.2). О наличии в структуре частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  судили основываясь на диаграмме состояния системы Cu-Zr.

При 2 ГПа и степени деформации  $N = 3$  формируется субзеренная ориентированная структура с высокой плотностью свободных дислокаций (рис.3а). С увеличением давления до 4 ГПа при этой степени деформации размер структурных элементов уменьшается, структура становится менее ориентированной, формируются относительно равноосные субзерна (рис.3б).

При  $P = 2$  ГПа и увеличении степени деформации до  $N = 5$  структура становится более равноосной, более мелкой, и появляются зерна с большеугловыми границами (рис.3в). При повышении давления зерен с большеугловыми границами становится заметно больше, и плотность свободных дислокаций уменьшается (рис.3г).

Увеличение степени деформации до  $N = 15$  при обоих давлениях приводит к формированию подобной преимущественно субмикроструктурной структуры, о чем свидетельствуют электронограммы (рис.3д,е).

Количественная оценка размеров структурных элементов показала, что они сильно различаются на этапе формирования субзеренной структуры при  $N = 3$ : 560 нм при  $P = 2$  ГПа и 340 нм при  $P = 4$  ГПа (рис.3а,б, рис.4).

В интервале степеней деформации от  $N = 5$  до  $N = 15$  оборотов размер преимущественно субмикроструктурных зерен практически не зависит от давления и уменьшается от 220–250 нм до 200–215 нм при увеличении степени деформации (рис.3в-е, рис.4). По-видимому, небольшое понижение размеров структурных элементов при увеличении  $N$  с 5 до 15 может давать вклад в повышение твердости, но не является определяющим.

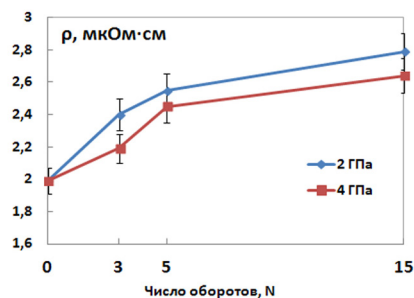


Рис. 5. Зависимость электросопротивления от степени деформации.

Рассматривая вклад в упрочнение растворения или выделения частиц следует отметить, что растворение должно привести к повышению электросопротивления, а распад твердого раствора – к его уменьшению.

Электросопротивление в нашем случае увеличивается с повышением степени деформации, что, по-видимому, связано с частичным растворением фазы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  и дополнительным пересыщением твердого раствора (рис.5). В нашем случае выделение частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  маловероятно, так как деформацию проводили на образцах с исходно горячепрессованным, а не закаленным состоянием. То есть, пересыщенный твердый раствор образуется за счет растворения первичных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  в ходе КГД.

Пересыщенный твердый раствор Zr в Cu должен распадаться при нагреве с выделением дисперсных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ , дополнительно упрочняющих субмикроструктурный медный сплав и повышающих его термическую стабильность.

### 3.2. Влияние температуры нагрева

На рис.6 показана зависимость электросопротивления сплава Cu-Zr после КГД при давлениях 2 и 4 ГПа от температуры нагрева. Измерение электросопротивления сплава Cu-Zr показало, что после интенсивной пластической деформации кручением под гидростатическим давлением 2 и 4 ГПа оно увеличивается по сравнению с недеформированным состоянием, причем тем больше, чем выше степень деформации. Это может быть связано с уменьшением размера структурных элементов, увеличением плотности дислокаций и пересыщением твердого раствора на основе меди цирконием за счет растворения первичных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  в ходе КГД.

При нагреве значения электросопротивления мало изменяются до температуры 250–300°C, а затем начи-

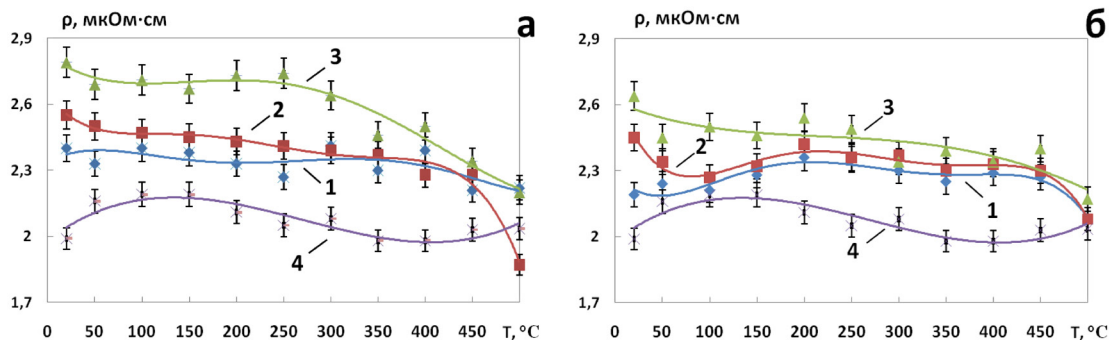


Рис. 6. Зависимость электросопротивления сплава Cu-0,18%Zr после КГД под давлениями 2 ГПа (а) и 4 ГПа (б) от температуры нагрева для различных степеней деформации. Обозначение обработок: 1 -  $N=3$  оборота, 2 -  $N=5$  оборотов, 3 -  $N=15$  оборотов и 4 – исходное состояние (теплая экструзия).



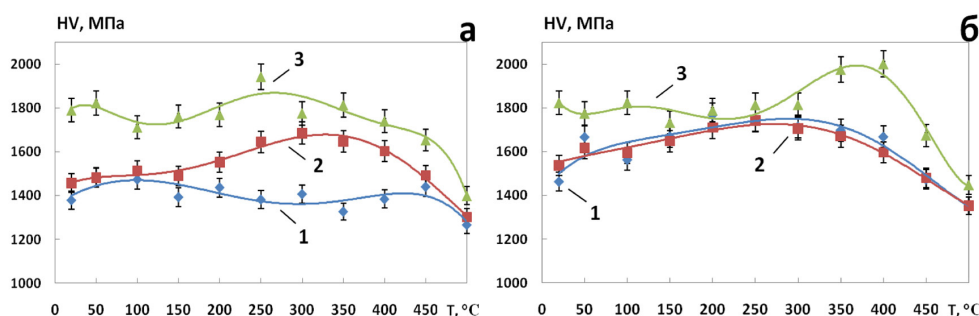


Рис. 7. Зависимость микротвердости сплава Cu-0,18%Zr после КГД под давлениями 2 ГПа (а) и 4 ГПа (б) от температуры нагрева для различных степеней деформации. Обозначение обработок: 1 - N = 3 оборота, 2 - N = 5 оборотов, 3 - N = 15 оборотов.

нают уменьшаться, что по-видимому связано со старением и началом рекристаллизации. При температуре нагрева 500°C значения электросопротивления для всех исследуемых степеней деформации (N = 3, 5 и 15 оборотов) становятся близкими или ниже значений для недеформированного состояния. Уменьшение значений электросопротивления при нагреве выше температур 250-300°C сопровождается либо сохранением значений микротвердости после КГД вплоть до температуры 400°C, либо некоторым повышением микротвердости, как в случае КГД с 4 ГПа и N = 15 (рис.7). При температурах 200–300°C в УМЗ меди и медных сплавах часто идет рост зерна. Следовательно, упрочнение за счет выделения дисперсных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  при старении тормозит рост зерен при нагреве и компенсирует разупрочнение за счет некоторого подрастания зерен. Различия в значениях микротвердости сплава Cu-Zr, продеформированного с разными степенями деформации и в исходном недеформированном состоянии, сохраняются при температуре нагрева до 400°C. При нагреве на температуру 500 °C эти значения становятся близкими.

Таким образом, показана возможность старения в исходно горячекатаном C-Zr сплаве после КГД при последующем нагреве за счет образования частично пересыщенного твердого раствора при растворении первичных частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  в ходе КГД.

#### 4. Заключение

1. Кручение под гидростатическим давлением (КГД) сплава Cu-0,18%Zr приводит к формированию субмикроструктуры с размером зерна 200-250 нм. С увеличением степени деформации с N=3 до N=15 ориентированная субзеренная структура трансформируется в относительно равноосную субзеренную, на месте которой формируются зерна с большеугловыми границами. Размеры структурных элементов уменьшаются. Повышение давления ускоряет эти процессы.

2. Изучение удельного электросопротивления сплава Cu-0,18% Zr показало, что в ходе КГД при обоих давлениях 2 и 4 ГПа оно увеличивается по сравнению с недеформированным состоянием, причем тем больше, чем выше степень деформации. Это может быть связано с изменением зеренной и субзеренной структуры, а также с процессами растворения частиц второй фазы  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  в ходе деформации.

3. Уменьшение значений удельного электросопротивления сплава Cu-0,18% Zr после КГД при нагреве в интервале температур 250-400°C и сохранение или повышение значений микротвердости после КГД в этом температурном ин-

тервале свидетельствуют о протекании процессов старения с выделением частиц  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  и подтверждает факт частичного пересыщения твердого раствора меди цирконием в ходе деформации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-08-00102), программы ERA.Net RUS (проект № STP-219) и Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.A12.31.0001).*

#### Литература

1. T.C. Lowe, R.Z. Valiev. Investigations and applications of severe plastic deformation. The Netherlands. Dordrecht. Kluwer Academic Publishing. (2000) p. 395.
2. M.J. Zehetbauer, R.Z. Valiev. In: Nanomaterials by severe plastic deformation. Austria. Wiley-VCH. (2003) p. 850.
3. Z. Horita. Nanomaterials by severe plastic deformation. Switzerland. Trans Tech Publications Ltd. (2005) p. 1030.
4. Y. Estrin, H.J. Maier. Nanomaterials by severe plastic deformation. Switzerland. Trans. Tech. Publications Ltd. (2008) p. 1094.
5. K. Neishi, Z. Horita, T.G. Langdon. Scripta Mater. **45**, 965 (2001).
6. A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov. Acta Materialia. **50**, 1639 (2002).
7. A. Vinogradov, T. Ishida, K. Kitagawa, V.I. Kopylov. Acta Materialia. **53**, 2181 (2005).
8. Y. Amouyal, S.V. Divinski, Y. Estrin, E. Rabkin. Acta Materialia. **55**, 5968 (2007).
9. R. Kužel, V. Cherkaska, Z. Matěj, M. Janeček, J. Čížek, M. Dopita. Z Kristallogr. Suppl. **27**, 73 (2008).
10. M. Dopita, M. Janeček, D. Rafaja, J. Uhlíř, Z. Matěj, R. Kužel. Int. J. Mater. Res. **100**(6), 785 (2009).
11. M. Janeček, J. Čížek, M. Dopita, R. Král, O. Srba. Mater. Sci. Forum. **584–586**, 440 (2008).
12. R. Kužel, M. Janeček, Z. Matěj, J. Čížek, M. Dopita, O. Srba. Metall. Mater. Trans. **41A**, 1174 (2009).
13. K. Valdes Leyn, M.A. Munoz-Morris, D.G. Morris. Mat. Sci. Eng. A. **536**, 181 (2012).
14. J. Wongsangam, M. Kawasaki, T.G. Langdon. Mat. Sci. Eng. A. **556**, 526 (2012).
15. M. Dopita, M. Janecek, R. Kuzel, H.J. Seifert, S. Dobatkin. J. Mat. Sci. **45**, 4631 (2010).
16. J. Wongsangam, M. Kawasaki, Y. Zhao, T.G. Langdon. Materials Science and Engineering A. **528**, 7715 (2011).
17. J. Wongsangam, M. Kawasaki, T.G. Langdon. J. Mater. Sci. **47**, 7782 (2012).
18. P.W. Bridgman. J. Appl. Phys. **14**, 273 (1943).
19. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Prog. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).