

УДК 669.35
P.A.C.S. 61.82.Bg

DOI 10.54708/26587572_2024_621792

**THE INFLUENCE OF AGING ON THE MICROSTRUCTURE
AND PROPERTIES OF UFG Cu-0.5%Cr ALLOY OBTAINED
BY EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING AND COLD ROLLING**

Elena Aleksandrovna Sarkeeva ^a, Igor Vasilevich Alexandrov

Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., 450076, Ufa, Russia

^a sarkeeva.e@inbox.ru

ABSTRACT

This paper presents the results of the study on the effect of aging on the electrical conductivity, hardness and microstructure of the Cu-0.5Cr alloy (wt. %). The phase transformation curves were also constructed and analysed, the equations of phase transformation kinetics were determined. Based on the analysis of the kinetic curves, it was found that preliminary equal-channel angular pressing (ECAP) before rolling leads to a significant acceleration of solid solution decomposition during aging. It is shown that the best set of properties is achieved in samples produced by ECAP followed by cold rolling (CR) and aging at 425 °C for 40 min with electrical conductivity 76% IACS, hardness 160 HV.

KEYWORDS

Copper alloy; severe plastic deformation; cold rolling; strength; electrical conductivity.

**ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УМЗ СПЛАВА
Cu-0,5Cr, ПОЛУЧЕННОГО РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ
И ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКОЙ**

Елена Александровна Саркеева ^a, Игорь Васильевич Александров

Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия

^a sarkeeva.e@inbox.ru

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследования влияния старения на электропроводность, твердость и микроструктуру сплава Cu-0,5Cr (вес. %). Построены и проанализированы кривые фазового превращения, получены уравнения их кинетики. На основании анализа кинетических кривых установлено, что предварительное равноканальное угловое прессование (РКУП) перед прокаткой приводит к значительному ускорению распада твердого раствора при старе-

нии. Показано, что наилучший комплекс свойств достигается в образцах, полученных РКУП с последующей холодной прокаткой (ХП) и старением при 425 °С в течение 40 мин с электропроводностью 76% IACS, твердостью 160 HV.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Медный сплав; интенсивная пластическая деформация; холодная прокатка; прочность; электропроводность.

Введение

Сплавы системы Cu-Cr широко используются в электротехнической, аэрокосмической отраслях промышленности, железнодорожном транспорте и других областях [1–5]. В связи с этим к материалам системы Cu-Cr предъявляют ряд требований, относящихся к уровню прочности при сохранении достаточной электропроводности. Хорошо известно, что влияние пластической деформации на данные свойства являются диаметрально противоположным. Дополнительный прирост прочностных свойств может быть обеспечен применением интенсивной пластической деформации (ИПД), которая приводит к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры с высокой протяженностью высокоугловых границ зерен [6–10]. Однако часто последующее производство требует дальнейшей переработки полуфабрикатов до листов и пластин. Поэтому к сплаву после ИПД была применена холодная прокатка при комнатной температуре для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры с высокой плотностью дислокаций для улучшения механических свойств и получения плоского полуфабриката.

Наряду с формированием УМЗ структуры в термически упрочняемых сплавах системы Cu-Cr важным фактором, обеспечивающим повышение механических свойств, является наличие дисперсных упрочняющих частиц, выделяющихся при распаде твердого раствора [7, 11–14]. В ряде исследований было показано, что использование ИПД приводит к образованию аномально пересыщенных твердых растворов в сплавах на основе

меди и алюминия [15–17]. Следовательно, ИПД будет оказывать влияние на распределение и морфологию выделений при последующем старении и существенно влиять на свойства сплава.

Данная работа направлена на выяснение влияния старения на микроструктуру, твердость и электропроводность сплава Cu-0,5Cr, подвергнутого РКУП и ХП. Были определены уравнения кинетики фазового превращения. Построены и проанализированы кинетические кривые фазового превращения.

1. Материалы и методы исследований

В качестве материала для исследований был выбран дисперсионно упрочняемый медный сплав Cu-0,5%Cr (вес. %). Для формирования пересыщенного твердого раствора образцы выдерживали при температуре 1000 °С в течение 0,5 часа с последующей закалкой в 5%-ном растворе NaCl. Данное состояние будем считать исходным состоянием (ИС).

РКУП ИС проводили в оснастке с внутренним углом пересечения каналов $\psi = 90^\circ$ при комнатной температуре со скоростью 0,2 мм/с. Было проведено 8 циклов РКУП по маршруту V_c (поворот заготовки на угол 90° по часовой стрелке вдоль продольной оси заготовки после каждого прохода). Холодную прокатку (ХП) проводили при комнатной температуре с общим коэффициентом обжатия 95%. За один проход при прокатке уменьшение толщины составляло не более 5%. ХП проводили для образцов в ИС и после РКУП. Старение проводили при темпе-

ратурах 350°, 400°, 425°, 450 °С в интервале времени от 10 мин до 8 часов.

Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса на приборе Micromet 5101 при нагрузке 100 г и времени выдержки 10 с. Аттестацию электрических свойств проводили методом вихревых токов в соответствии с ГОСТ 27333-87 на приборе ВЭ-27НЦ/4-5. Измерения проводили при комнатной температуре. Погрешность измерения составила ± 2%.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1, а показано изменение твердости образца после холодной прокатки со степенью обжатия 95% (ХП95), состаренного при 350°, 400°, 425° и 450 °С в течение 1 часа. Видно, что с повышением температуры старения время, необходимое для достижения максимальной твердости, уменьшается. Максимальное значение твердости (160 HV) достигалось после 40 мин старения при температуре 425°–450 °С. При температуре старения 350° и 400 °С твердость плавно увеличивается и не достигает пикового значения в течение 1 часа.

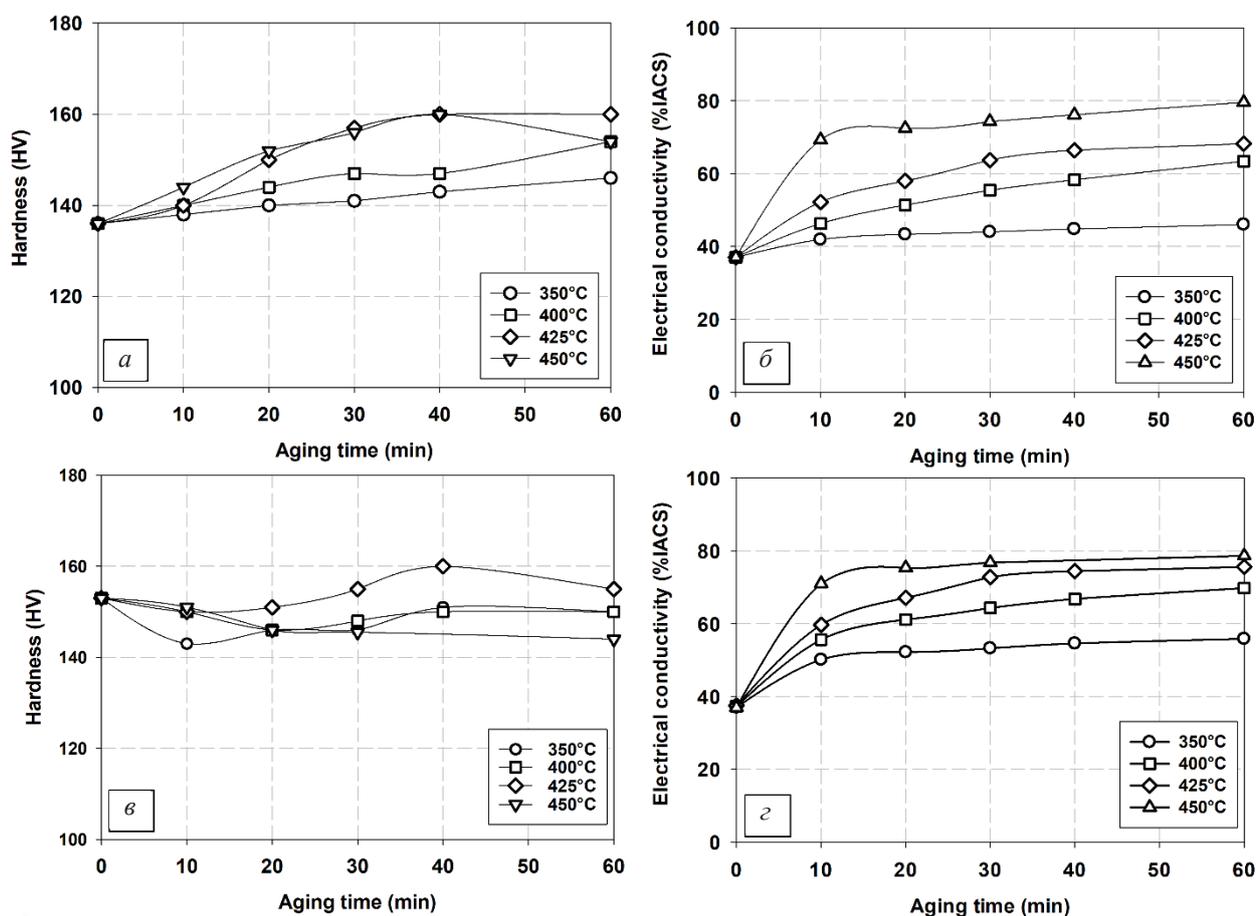


Рис. 1. Влияние температуры старения на твердость а), б) ХП95 и электропроводность сплава в), г) РКУП8+ХП95

Fig. 1. Effect of aging temperature on hardness а), б) CR95 and electrical conductivity of the alloy в), г) ECAP8+CR95

В образцах после 8 циклов РКУП с последующей прокаткой на 95% (РКУП8+ХП95) (рис. 1, в) максимальное значение твердости (160 HV) наблюдалось также после 40 мин старения при температуре 425 °С, однако повышение температуры старения до 450 °С привело к разупрочнению до 144 HV. Это связано с преобладанием процессов возврата в микроструктуре над процессами выделения дисперсных упрочняющих частиц.

На рис. 2, а приведены графики зависимости твердости от продолжительности старения при 425° образцов, подвергнутых ХП95 и РКУП8+ХП95. Исследование влияния времени старения на твердость показало, что твердость образцов в обоих состояниях возрастает, достигая максимального значения 160 HV после 40 мин выдержки. Однако по мере увеличения продолжительности старения до 6 часов наблюдается постепенное снижение твердости до 143 HV и 138 HV в образцах, подвергнутых ХП95 и РКУП8+ХП95 соответственно.

Зависимость электропроводности от времени старения при различных температурах показана на рис. 1, б, г. Увеличение температуры старения приводит к более высокой скорости восстановления электропроводности. По мере дальнейшего увеличения времени выдержки скорость восстановления электропроводности снижается и стабилизируется. Следует отметить, что значения

удельной проводимости в образцах после РКУП8+ХП95 выше, чем в образцах ХП95 при тех же условиях старения. Так, например, в образце РКУП8+ХП95 после старения при 425 °С в течение 40 мин. удельная проводимость составила 76%IACS, в образце после ХП95 – 68%IACS. В результате увеличения времени выдержки до 6 часов (рис. 2, б) значение удельной проводимости в образце, подвергнутом ХП95, восстанавливается до 80%IACS, а в образце, подвергнутом РКУП8+ХП95 – до 84%IACS. Таким образом, образцы, подвергнутые РКУП перед прокаткой, демонстрируют более высокие показатели электропроводности после старения.

Анализ тонкой структуры образцов, подвергнутых ХП95 после старения при 425° в течение 40 мин, показал наличие большого количества дисперсных частиц (рис. 3, а). Средний размер частиц составил 8 ± 1 нм. Частицы располагались как в теле, так и по границам зерен/субзерен. В образцах, подвергнутых РКУП8+ХП95 при тех же условиях старения, средний размер частиц составил 11 ± 2 нм. Следует отметить, что дисперсные частицы располагались преимущественно на границах зерен/субзерен (рис. 4, а). В обоих состояниях после старения сохраняется дислокационная структура, сформированная в процессе деформации, так как дисперсные частицы препятствуют движению дислокаций.

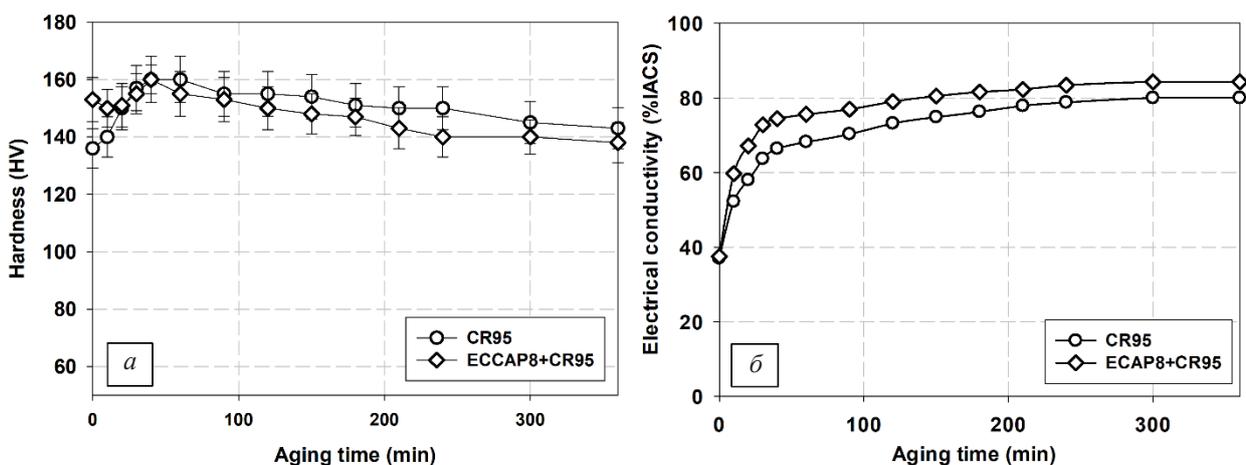


Рис. 2. Влияние продолжительности старения на (а) твердость и (б) электропроводность сплава

Fig. 2. Effect of aging time on (a) hardness and (б) electrical conductivity of the alloy

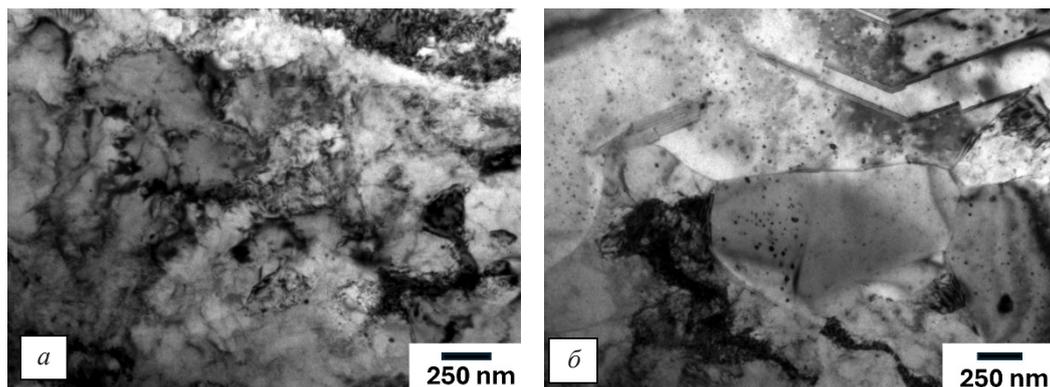


Рис. 3. Тонкая структура сплава после ХП95 и состаренного при температуре:
a – 425 °C, *б* – 450 °C

Fig. 3. Fine structure of the alloy after CR95 and aged at:
a – 425°C, *б* – 450°C

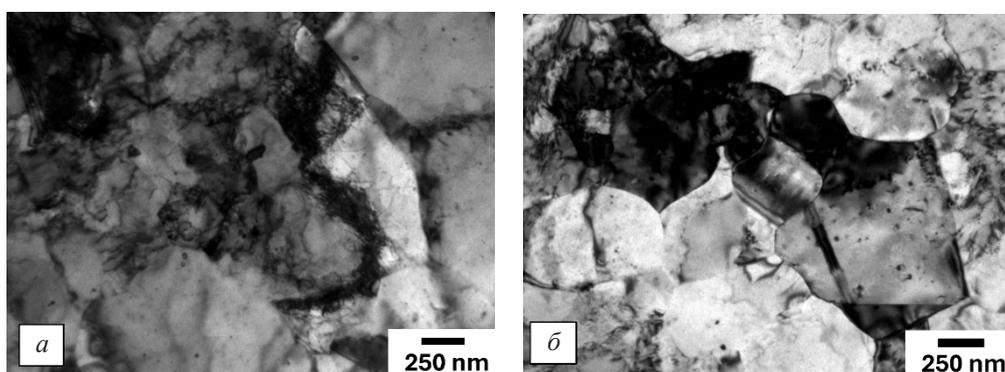


Рис. 4. Тонкая структура сплава после РКУП8+ХП95 и состаренного при температуре:
a – 425 °C, *б* – 450 °C

Fig. 4. Fine structure of the alloy after ECAP8+CR95 and aged at:
a – 425 °C, *б* – 450 °C

При увеличении температуры старения до 450 °C в обоих состояниях преобладают процессы возврата (рис. 3, б, рис. 4, б). Средний размер частиц увеличивается до 14 ± 1 нм и $13,5 \pm 0,8$ нм после ХП95 и РКУП8+ХП95 соответственно.

Увеличивается размер зерен/субзерен. Плотность дислокаций значительно уменьшилась, также наблюдаются двойники отжига. Вследствие этого при повышении температуры старения твердость уменьшается, а электропроводность восстанавливается до больших значений.

Следовательно, предварительная деформация может существенно повлиять на кинетику распада твердого раствора, так как атомы легирующих элементов, растворенные

в решетке медной матрицы, при взаимодействии с дефектами, внесенными в процессе ИПД, могут значительно изменить характер выделений частиц второй фазы. Следовательно, для контроля свойств сплавов необходимо контролировать кинетику распада пересыщенного твердого раствора.

В процессе старения электропроводность возрастает за счет уменьшения количества растворенных легирующих элементов в медной матрице, вследствие чего уменьшается рассеяние электронов проводимости. Поскольку данный процесс в основном контролируется диффузией, то можно использовать уравнение Аврами для описания зарождения и роста выделений [18, 19]:

$$f = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где f – объемная доля превращенной фазы; t – время старения; k – постоянная, отвечающая за скорость превращения; n – константа.

На основании известной зависимости Маттиссена [20–22], связывающей электрическую проводимость с долей распада твердого раствора, можно определить объемную долю выделившейся второй фазы:

$$f = \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}, \quad (2)$$

где σ_i – проводимость после старения в течение времени t ; σ_0 , σ_∞ – проводимость до и после протекания фазового превращения.

Прологарифмировав уравнение (1), получим следующее выражение:

$$\text{Lg} \left(\text{Ln} \frac{1}{1-f} \right) = \text{Lgb} + n \text{Lgt}. \quad (3)$$

Коэффициенты b и n были вычислены с помощью метода линейной аппроксимации. Следовательно, уравнение кинетики фазового превращения сплава Cu-0,5%Cr может быть выражено в виде:

$$\text{ХП95: } f = 1 - \exp(-0,2496t^{0,413}) \quad (4)$$

$$\text{РКУП8+ХП95: } f = 1 - \exp(-0,437t^{0,355}) \quad (5)$$

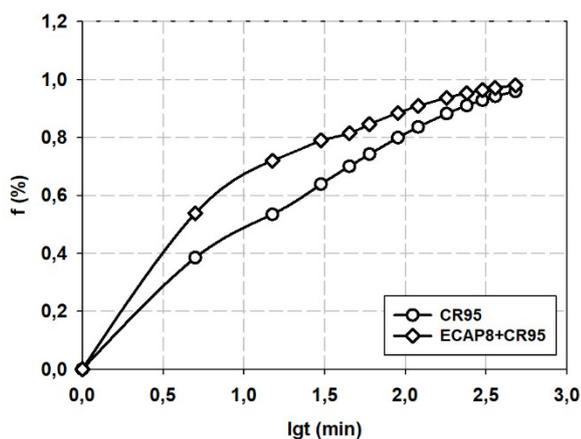


Рис. 5. Кинетические кривые фазового превращения сплава Cu-0,5%Cr при старении

Fig. 5. Kinetic curves of the phase transformation of the Cu-0.5%Cr alloy during aging

На основании уравнений (4), (5), построены кинетические кривые фазового превращения, показанные на рис. 5. Увеличение степени деформации приводит к значительному ускорению распада твердого раствора.

Выводы

Максимальное значение твердости (160 HV) в образцах, подвергнутых ХП95 и РКУП8+ХП95, достигалось после 40 мин старения при температуре 425 °С. Дальнейшее увеличение времени выдержки и увеличение температуры старения привело к разупрочнению вследствие преобладания процессов возврата в структуре.

Увеличение температуры старения приводит к более высокой скорости восстановления электропроводности. Образцы, подвергнутые РКУП перед прокаткой, демонстрируют более высокие показатели электропроводности после старения. Значение удельной проводимости после старения при 425 °С в течение 40 мин в образце, подвергнутом ХП95, восстанавливается до 80% IACS, а в образце, подвергнутом РКУП8+ХП95 – до 84% IACS.

Согласно измерениям электропроводности при различных условиях старения, определены уравнения кинетики фазового превращения. На основании анализа кинетических кривых установлено, что предварительное РКУП перед прокаткой приводит к значительному ускорению распада твердого раствора при старении. Это свидетельствует о том, что процесс выпадения частиц становится более эффективным за счет ускорения диффузионных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. Машиностроение. Москва, 2004. 336 р.

2. Vinogradov A. et al. Effect of Chemical Composition on Structure and Properties of Ultrafine Grained Cu-Cr-Zr Alloys Produced by Equal-Channel Angular Pressing // Mater Trans. 2004. Vol. 45, № 7. P. 2187–2191.

3. Chu Z.Q. et al. Simultaneously enhancing mechanical properties and electrical conductivity of Cu-

- 0.5%Cr alloy as 5G connector material // *J Alloys Compd.* 2023. Vol. 948. P. 169750.
4. Shangina D.V. et al. Influence of microalloying with zirconium on the structure and properties of Cu–Cr alloy after high pressure torsion // *Materials Science and Engineering: A.* 2016. Vol. 650. P. 63–66.
5. Alexandrov I. V. et al. Microstructure Evolution in a Cu-0.5Cr-0.2Zr Alloy Subjected to Equal Channel Angular Pressing, Rolling or Aging // *J Mater Eng Perform.* Springer New York LLC, 2016. Vol. 25, № 10. P. 4303–4309.
6. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы. Москва, 2007.
7. Muñoz-Morris M.A. et al. A study of changes taking place in Cu–Cr–Zr alloy during severe plastic deformation and annealing as evaluated by thermoelectric power measurements // *Scr Mater.* 2012. Vol. 67, № 10. P. 806–809.
8. Sabirov I. et al. Bulk Nanostructured Materials with Multifunctional Properties. Cham: Springer International Publishing, 2015.
9. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials. Wiley, 2013.
10. Islamgaliev R.K. et al. Nanostructured Cu-Cr alloy with high strength and electrical conductivity // *J Appl Phys.* 2014. Vol. 115, № 19. P. 194301.
11. Sauvage X. et al. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 98. P. 355–366.
12. Murashkin M.Y. et al. Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity // *J Mater Sci.* Springer New York LLC, 2016. Vol. 51, № 1. P. 33–49.
13. Batra I.S. et al. Precipitation in a Cu–Cr–Zr alloy // *Materials Science and Engineering: A.* 2003. Vol. 356, № 1–2. P. 32–36.
14. Chbihi A., Sauvage X., Blavette D. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60, № 11. P. 4575–4585.
15. Murashkin M.Yu. et al. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt. % RE (RE = 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation // *Mater Des.* 2016. Vol. 90. P. 433–442.
16. Sauvage X. et al. Nanostructure and properties of a Cu–Cr composite processed by severe plastic deformation // *Scr Mater.* 2008. Vol. 58, № 12. P. 1125–1128.
17. Cubero-Sesin J.M. et al. High-pressure torsion for fabrication of high-strength and high-electrical conductivity Al micro-wires // *J Mater Sci.* 2014. Vol. 49, № 19. P. 6550–6557.
18. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. Москва: Металлургия, 1978.
19. Кристиан Дж. . Теория превращений в металлах и сплавах. Москва: МИР, 1978.
20. Zhang Y. et al. Aging behavior and precipitates analysis of the Cu–Cr–Zr–Ce alloy // *Materials Science and Engineering: A.* 2016. Vol. 650. P. 248–253.
21. Huang X. et al. The influence of precipitation transformation on Young’s modulus and strengthening mechanism of a Cu–Be binary alloy // *Materials Science and Engineering: A.* 2020. Vol. 772. P. 138592.
22. Guoliang X. et al. The precipitation behavior and strengthening of a Cu-2.0wt% Be alloy // *Materials Science and Engineering A.* 2012. Vol. 558. P. 326–330.