

На правах рукописи

Степанов Никита Дмитриевич

Получение УМЗ структуры в меди и микрокомпозиционных медных сплавах методами больших пластических деформаций и ее влияние на свойства прочности и электропроводности

Специальность 05.16.01

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», научно-исследовательская лаборатория Объемных наноструктурных материалов

Научный руководитель: САЛИЩЕВ ГЕННАДИЙ
АЛЕКСЕЕВИЧ
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: БЕРЕЗОВСКАЯ ВЕРА
ВЛАДИМИРОВНА,
доктор технических наук, доцент
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор
кафедры «Металловедение»

МАКАРОВ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ
доктор технических наук, старший
научный сотрудник
ФГБУН Институт машиноведения
Уральского отделения РАН,
заведующий лабораторией
конструкционного материаловедения

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии и
материаловедения им. А. А. Байкова
РАН (ИМЕТ РАН)

Защита состоится «22» февраля 2013 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, ауд. МТ-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «18» января 2013 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.285.04
профессор, доктор технических наук



Мальцева Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Современный уровень развития электронной техники привел к появлению устройств, часто имеющих подвижные части и/или работающих в сложных условиях. Это обуславливает необходимость применения проводниковых материалов с высокой прочностью, например, в виде проводов, шин и фольг. В частности, высокопрочные фольги могут использоваться для изготовления гибких печатных плат, которые получают все большее распространение. Наиболее часто в качестве материала для них применяется чистая медь, которая обладает сравнительно небольшой прочностью. Повысить прочность меди возможно за счет измельчения ее микроструктуры до ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния. Один из возможных способов получения измельченной структуры состоит в использовании больших пластических деформаций. Так, использование равноканального углового прессования (РКУП) позволяет получать достаточно массивные заготовки с однородной УМЗ структурой из меди с значительно повышенными механическими свойствами. Для получения фольг заготовки могут быть подвергнуты прокатке, которая обычно приводит к дополнительному повышению прочности. Однако на данный момент не вполне понятны механизмы эволюции микроструктуры в ходе прокатки, что обуславливает необходимость проведения более детальных исследований. Кроме того, еще одним резервом повышения прочности может быть уменьшение размера формирующихся структурных элементов за счет снижения температуры деформации до криогенной. Между тем исследования в этом направлении практически отсутствуют.

Другим перспективным классом материалов, для которого возможно получение сочетания высокой прочности с высокой электропроводностью, являются так называемые микрокомпозиционные медные сплавы. В этих сплавах, основанных на системах с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге, таких как Cu-Nb, Cu-Fe, Cu-Ag и др., медная матрица остается практически свободной от примесей, за счет чего обеспечивается достаточно высокая электропроводность. При этом при достаточной дисперсности второй фазы может достигаться крайне высокая прочность. Получить высокую дисперсность структуры возможно за счет применения больших пластических деформаций. Обычно микрокомпозиционные сплавы обрабатываются волочением, тогда как для получения фольг необходимо применение прокатки. Обработка микрокомпозиционных сплавов прокаткой остается сравнительно неизученной, в частности, практически отсутствуют исследования, посвященные изучению структуры и свойств сплавов системы Cu-Fe, привлекательных из-за своей относительной дешевизны.

Актуальность работы подтверждается научно-исследовательских работ в рамках ФЦП (госконтракт №14.740.11.0849 по теме “Разработка способов

получения высокопрочных полуфабрикатов их медных сплавов с высокой электропроводностью”) в рамках субподрядного договора № 130/08/219-2008 по теме «Разработка технологии производства металлических наноструктурированных фольг для неразъемного соединения высокопрочных и разнородных материалов».

Таким образом, в данной работе была поставлена **цель** исследовать особенности формирования УМЗ структуры в меди и микрокомпозиционных медных сплавах при использовании методов больших пластических деформаций, в частности, РКУП и прокатки, а также оценить свойства прочности и электропроводности меди и ее сплавов с УМЗ структурой. Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Изучить эволюцию микроструктуры меди после РКУП при комнатной температуре с различным числом циклов и последующей прокатки, а также при понижении температуры обработки до криогенной;
- 2) Исследовать механические свойства и электропроводность меди с УМЗ структурой, сформированной в ходе РКУП с последующей прокаткой при комнатной и криогенной температурах;
- 3) Исследовать эволюцию микроструктуры микрокомпозиционных сплавов Cu-14%Fe и Cu-18%Nb в ходе прокатки;
- 4) Исследовать механические свойства и электропроводность микрокомпозиционных сплавов Cu-14%Fe и Cu-18%Nb с УМЗ структурой после прокатки;
- 5) На основании полученных результатов выбрать и обосновать режимы получения высокопрочных и высокоэлектропроводных листов и фольг из меди и микрокомпозиционных медных сплавов с УМЗ структурой.

Научная новизна:

- 1) На примере меди показано, что при прокатке после РКУП происходит уменьшение межграницных расстояний в продольном и поперечном сечениях. Уменьшение межграницных расстояний обусловлено геометрическим эффектом деформации, то есть сжатием исходных зерен/субзерен. Формирование новых границ при прокатке практически не происходит, особенно в случае РКУП с числом проходов большим или равным четырем. Было показано, что заметное повышение доли ВУГ в меди после прокатки обусловлено более активным протеканием процессов динамического возврата и рекристаллизации.
- 2) Показано, что прокатка после РКУП приводит к повышению прочностных свойств меди за счет снижения расстояния между границами в продольном и поперечном сечениях в соответствии с правилом Холла-Петча.
- 3) При прокатке микрокомпозиционных сплавов происходит не достигающее насыщения измельчение микроструктуры, причем измельчаются как частицы железа (ниобия), так и структурные составляющие медной матрицы. Показано, что измельчение частиц в

сплаве Cu-14%Fe обусловлено не только их пластической деформацией, но и дроблением в ходе прокатки.

- 4) Показано, что в сплаве Cu-14%Fe в результате прокатки, кроме заметного измельчения медной матрицы и частиц железа, наблюдается значительное изменение состава медной фазы. На начальных стадиях прокатки происходит распад пересыщенного твердого раствора железа в меди, образовавшегося при литье. В результате содержание железа в меди снижается, выделяются наноразмерные сферические частицы железа. При повышении степени деформации распад пересыщенного твердого раствора замедляется, а после прокатки с истиной степенью деформации $\epsilon=6,6$ имеет место локальное повышение концентрации железа в областях, прилегающих к частицам железа, обусловленное деформационным растворением этих частиц.
- 5) Установлено, что прокатка приводит к повышению прочностных свойств микрокомпозиционных сплавов Cu-14%Fe и Cu-18%Nb до уровня 1000 МПа и более. При этом для обоих сплавов наблюдается выполнение зависимости Холла-Петча между расстоянием между частицами железа и ниобия и пределом прочности, соответственно.

Практическая значимость.

- 1) Определены режимы комбинированной обработки меди РКУП и прокаткой для получения листов и фольг, обеспечивающие формирование структуры с преимущественно высокоугловыми разориентировками границам и средним расстоянием между границами ~ 100 нм. В результате возможно получить сочетание предела прочности и электропроводности на уровне 480 МПа и 94% IACS, или 530 МПа и 88% IACS.
- 2) Определены режимы обработки прокаткой микрокомпозиционных сплавов Cu-14%Fe и Cu-18%Nb для получения фольг, обеспечивающие достижение наноразмерного уровня дисперсности, как медной матрицы, так и частиц второго компонента (железа или ниобия). При этом возможно достижение сочетания предела прочности и электропроводности 1000 МПа и 40% IACS для сплава Cu-14%Fe, и 1130 МПа и 55% IACS для сплава Cu-18%Nb.
- 3) На основании разработанных режимов обработки были получены фольги из сплава Cu-14%Fe размером 240×200 мм² и толщиной 80 мкм, обладающие пределом прочности около 800 МПа и успешно использованные для изготовления гибких печатных плат. Изготовленные гибкие печатные платы соответствовали предъявляемым к ним требованиям (электропроводность, число циклов перегиба).

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Трансформация равноосной структуры после РКУП в lamellarную при прокатке за счет действия геометрического эффекта деформации;

- 2) Значительное повышение доли ВУГ после прокатки за счет активного протекания динамических возврата и рекристаллизации;
- 3) Отсутствие дополнительного измельчения микроструктуры при снижении температуры РКУП и прокатки до криогенной;
- 4) Изменение химического состава медной матрицы сплава Cu-14%Fe при прокатке за счет распада пересыщенного твердого раствора;
- 5) Режимы обработки меди и микрокомпозиционных сплавов Cu-14%Fe и Cu-18%Nb РКУП и прокаткой для получения высокопрочных и высокоэлектропроводных фольг с УМЗ структурой.

Апробация работы:

Материалы диссертации докладывались на 11-ой Международной конференции «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты» (г. Судак, Украина, 2010 г.); 49-ой Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Киев, Украина, 2010 г.); 5th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation “NanoSPD5” (г. Нанджиг, Китай, 2011); IV всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2011 (г. Москва, 2011 г.). 51-ой Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Харьков, Украина, 2011 г.); 3-ем международном симпозиуме Bulk Nanostructured Materials (г. Уфа, Россия, 23-25 августа, 2011) международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении» (г. Белгород, Россия, 13 – 15 октября, 2011), XIII Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (г. Екатеринбург, Россия, 12-16 ноября, 2012).

Вклад автора: Личное участие автора в полученных результатах состоит в выполнении основного объема экспериментальных и исследований, изложенных в диссертационной работе, включающих: подготовку объектов исследования, проведение экспериментов, обработку результатов исследований, участие в разработке методик проведения экспериментов и обсуждение полученных результатов, подготовку материалов для статей и докладов.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 5 научных работ в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и 7 статей и тезисов в сборниках трудов конференций.

Структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, выводов и библиографического списка из 111 наименований. Общий объем работы составляет 141 страниц, содержит 36 рисунков и 7 таблиц.

Автор выражает признательность д.т.н. В.И. Панцирному и к.т.н. Н.Е. Хлебовой (ОАО “Наноэлектро”) за предоставленные образцы

микрокомпозиционных сплавов и ценные консультации, а также к.т.н. А.В. Кузнецову (НИУ БелГУ) за помощь в проведении исследований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обусловлена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В первой главе проведен анализ особенностей структуры и свойств меди и медных микрокомпозиционных сплавов, особенно их эволюции в ходе РКУП и прокатки. Проведен анализ закономерностей изменения структуры и свойств в ходе прокатки после РКУП, а также в результате снижения температуры деформации до криогенной. Рассмотрены возможные подходы, позволяющие получить листовые или фольговые полуфабрикаты с УМЗ структурой и высокой прочностью и электропроводностью.

Во второй главе описаны используемые в исследовании методики. В качестве материалов исследования были использованы технически чистая медь марок М1 (ГОСТ 859-2001, 99,953% Cu и 0,0095% кислорода) и ЕСu37 (ГОСТ 1535-2006, 99,93% Cu и 0,0207% кислорода). Мель обоих марок была поставлена в виде прутков диаметром 30 и 40 мм соответственно. Микрокомпозиционные сплавы состава Cu-14%Fe и Cu-18%Nb были изготовлены методом вакуумного переплава и литья в медную изложницу. Сплавы были получены в виде прутков с диаметром 40 мм (Cu-14%Fe) и диска с диаметром около 200 мм и толщиной около 20 мм.

Исследование влияния прокатки после РКУП на микроструктуру и свойства меди осуществлялось на образцах из меди марки М1. Круглые образцы диаметром 25 мм подвергались прессованию по маршруту Вс при комнатной температуре с использованием матрицы с углом пересечения каналов 90° , число проходов составляло от 1 до 10. После прокатки образцы подвергались механической обработки для получения заготовок под прокатку с двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, отстоящими друг от друга на 15 мм. Прокатка осуществлялась при комнатной температуре, направление прокатки было перпендикулярно направлению прессования. Степень обжатия за проход при прокатке составляла 5-10%, конечная толщина образца после прокатки была 1,5 мм, что соответствует степени истинной деформации $\epsilon=2,7$.

Влияние понижения температуры РКУП прессования на микроструктуру и свойства изучалось на образцах из меди марки ЕСu37. Образцы с сечением 14×14 мм подвергались прессованию по маршруту Вс за 1-10 проходов. Угол пересечения каналов составлял 90° . Перед каждым проходом образцы охлаждались в жидком азоте до достижения равновесия. После последнего прохода образцы также охлаждались в жидком азоте.

Оснастка при этом не охлаждалась. После прессования образцы хранились в холодильнике при температуре $-5-0^{\circ}\text{C}$. Для сравнения несколько аналогичных образцов были подвергнуты прессованию при комнатной температуре.

Прокатка микрокомпозиционных сплавов проводилась при комнатной температуре с использованием 2-х и 6-ти валковых прокатных станов. Степень обжатия за проход составляла около 5%. Начальная толщина образцов под прокатку составляла около 25 мм, прокатка осуществлялась до конечной толщины 30 мкм, что соответствует степени истиной деформации $e=6,6$. Для достижения столь малых толщин на конечных стадиях прокатки образцы складывали в несколько раз по толщине перед прокаткой.

Исследование микроструктуры осуществлялось с использованием методов оптической, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Для наблюдений методом оптической микроскопии использовался микроскоп Olympus GX71. Исследования методом EBSD проводились для чистой меди при помощи СЭМ Quanta 600 FEG, обработка полученных данных осуществлялась с использованием программы TSL OIM Analysis 5.2. На представленных картах цветом обозначена кристаллографическая ориентировка зерен/субзерен, черные границы обладают высокоугловой ориентировкой ($\geq 15^{\circ}$), белые - малоугловой ($< 15^{\circ}$). Перед EBSD анализом образцы подвергались тщательной механической и электролитической полировке. Микроструктура микрокомпозиционных сплавов изучалась методом СЭМ с использованием микроскопов Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG, изображения были получены в режиме обратно-рассеянных электронов. Образцы для исследования подвергались тщательной механической полировке. ПЭМ анализ проводился с использованием микроскопа JEOL JEM-2100, оснащенного энергодисперсионным детектором для химического анализа. Образцы из технической чистой меди изготавливались методом электролитической подготовки, из микрокомпозиционных сплавов – методом ионного утонения.

Механические свойства меди и микрокомпозиционных сплавов определялись испытанием образцов на растяжение при комнатной температуре. Образцы для испытаний вырезались при помощи электроэрозионной резки, размер рабочей части составлял $1,5 \times 3 \times 16 \text{ мм}^3$ для состояний, в которых возможно было вырезать образцы толщиной 1,5 мм. Для состояний с меньшей толщиной вырезались образцы с длиной и шириной рабочей части соответственно 24 и 3 мм. Перед испытанием образцы тщательно полировались (механически и электролитически), испытания проводились с использованием испытательной машины Instron 5882, скорость деформирования составляла 2 мм/с. Электропроводность измерялась стандартным четырехзондовым методом.

В третьей главе представлены результаты изучения эволюции микроструктуры меди в ходе прокатки после РКУП с различным числом

проходов. Исследования микроструктуры проводились в трех взаимно перпендикулярных сечениях методами ПЭМ и EBSD анализа. ПЭМ исследования показали, что в после первых двух циклов формируется вытянутая структура, с увеличением числа циклов превращающаяся в равноосную. При этом после первого цикла большинство границ были толстыми и размытыми, с увеличением степени деформации формировались тонкие четкие границы. Результаты EBSD анализа хорошо согласуются с данными ПЭМ. Стоит отметить значительную неоднородность структуры, формирующейся после РКУП – области с равноосными зернами соседствуют с областями, состоящими преимущественно из вытянутых субзерен. С увеличением числа проходов возрастает доля ВУГ. В результате, после 10 проходов РКУП формируется достаточно равноосная структура со средним размером зерен/субзерен 180 нм (рис. 1а) и долей высокоугловых границ (ВУГ) около 40%. Стоит отметить, что заметной разницы между микроструктурой в различных сечениях не наблюдалось.

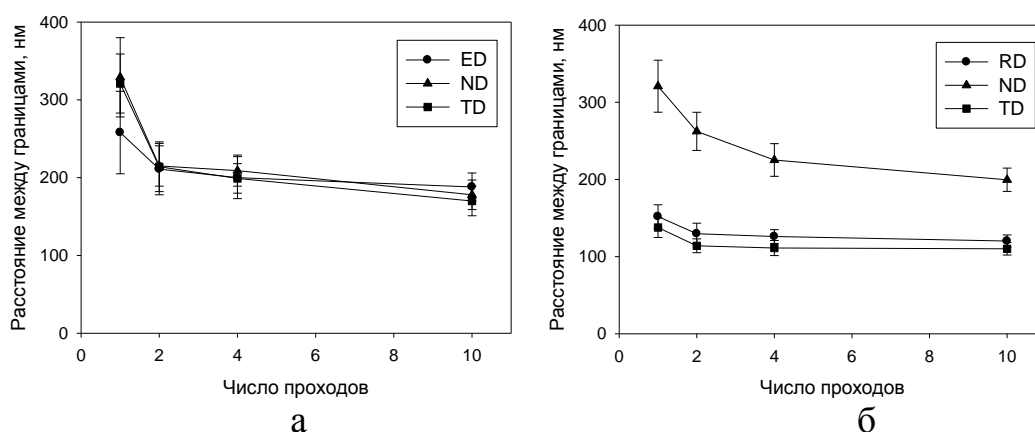


Рис. 1. Расстояние между границами в меди в различных сечениях в зависимости от числа циклов по данным ПЭМ, а – после РКУП, б – после РКУП и прокатки.

После прокатки структура претерпевает значительные изменения. В плоскости прокатки по-прежнему наблюдается неоднородная относительно равноосная структура, большинство границ зерен размыты. В продольной и поперечной плоскостях формируется ламеллярная структура с очень малым расстоянием между границами – около 110-120 нм после 10 циклов РКУП и прокатки (рис. 1б). При этом ламеллярные границы отличаются тонкостью и четкостью. Также в продольной и поперечных плоскостях значительно более высокая доля ВУГ по сравнению с плоскостью прокатки, достигающая, после 10 циклов РКУП, до 75%.

Таким образом, в результате прокатки происходит уменьшение расстояния между границами, по крайней мере, в продольном и поперечном сечениях. Это может быть вызвано измельчением структуры в результате активации новых систем скольжения при прокатке. Другой возможной причиной снижения расстояния между границами может быть действие геометрического эффекта деформации, приводящего к изменению формы

имеющихся зерен/субзерен в соответствии с изменением формы всего образца. Чтобы определить, что же именно происходит при прокатке, был рассчитан такой параметр, как удельная площадь границ зерен на единицу объема (S/V). В случае, если при прокатке происходит измельчение структуры, то плотность границ должна возрастать. Если же происходит сжатие зерен/субзерен в соответствии с действием геометрического эффекта деформации, то увеличения плотности границ происходить не должно. Представленная на рис. 2.а зависимость плотности границ от запасенной степени деформации демонстрирует, что значения для случаев РКУП и РКУП с последующей прокаткой лежат на одной кривой. Это говорит о том, что прокатка не приводит к дополнительному измельчению структуры в понимании появления новых границ зерен. Таким образом, уменьшение расстояния между границами обусловлено действием геометрического эффекта деформации. Стоит отметить, что в зависимости плотности границ от степени деформации было обнаружено две стадии. На первой, до $\epsilon=4-5$, происходит резкий рост плотности границ, на второй стадии, соответствующей большим степеням деформации, плотность границ сохраняется практически постоянной.

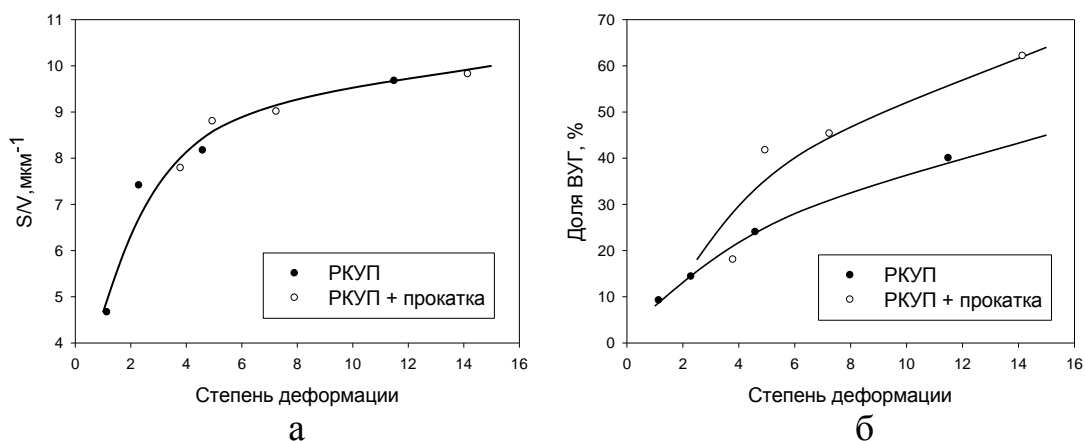


Рис. 2. Зависимость параметров структуры в меди от накопленной степени деформации, а – плотности границ, б – доли ВУГ.

Другая отличительная особенность микроструктуры после прокатки – значительно более высокая доля ВУГ по сравнению с РКУП (рис. 2б). В среднем, прокатка приводила к увеличению доли ВУГ приблизительно на 20% по сравнению с состоянием после РКУП. Повышение доли ВУГ не может быть объяснено действием геометрического эффекта деформации. Известно, что в ходе ИПД даже при низких температурах часто наблюдается динамический возврат и/или рекристаллизация. Именно действием возврата и рекристаллизации обуславливается наблюдаемое насыщение измельчения микроструктуры в ходе ИПД. Очевидно, именно действие возврата и рекристаллизации во многом обеспечивает формирование ВУГ. Можно предположить, что прокатка приводит к более активному проявлению возврата и рекристаллизации. Это предположение доказывается

экспериментальными наблюдениями. Так, ПЭМ исследования выявили наличие достаточно многочисленных субмикронных относительно равноосных зерен после прокатки. Такие зерна были отделены четкими и тонкими границами, внутри них практически не содержалось дислокаций. Их морфология указывает на то, что они появились в результате действия динамической рекристаллизации. После РКУП аналогичные зерна обнаружены не были. Кроме того, по EBSD данным была определена удельная разориентировка на единицу длины внутри зерен. Этот параметр служит критерием “деформированности” зерна. Сравнение показало, что после 10 проходов РКУП этот показатель был в полтора раза выше, чем после прокатки (4,1 °/мкм и 2,8 °/мкм). Это свидетельствует о значительно более активном протекании процессов возврата и рекристаллизации при прокатке. Причина такого поведения не вполне очевидна. Вероятно, она связана с различной морфологией структуры, формирующейся в ходе РКУП и прокатки. Известно, что вытянутая ламеллярная структура может быть менее стабильной по сравнению с равноосной, так как большинство стыков границ зерен в ней являются неравновесными.

В четвертой главе рассматривались особенности формирования микроструктуры в ходе РКУП при пониженной (криогенной) температуре. ПЭМ исследования показали, что принципиальных изменений при снижении температуры деформации с комнатной до криогенной не происходит. После первого прохода формируется вытянутая структура с сильно размытыми искривленными границами. С повышением числа проходов границы становятся более четкими, но сохраняют значительную толщину, структура остается преимущественно вытянутой. После четырех проходов начинает формироваться равноосная структура, однако многие границы сохраняют размытость. После десяти циклов некоторые границы отличаются достаточной четкостью, структура достаточно однородная и равноосная. Отличительной особенностью структуры после РКУП при криогенной температуре является формирование скоплений дислокаций, которые практически отсутствовали. Также понижение температуры прессования приводит к высокому уровню внутренних напряжений, что видно по наличию характерных контуров экстинкции. Сравнение размеров зерен/субзерен, формирующихся при комнатной и пониженной температурах показывает отсутствие значительных отличий (рис. 3). После 1 прохода при комнатной температуре формируется несколько меньшие субзерна (около 300 нм по сравнению с 350 нм при пониженной температуре). После 10 проходов размер зерен/субзерен одинаков и составляет 180 нм.

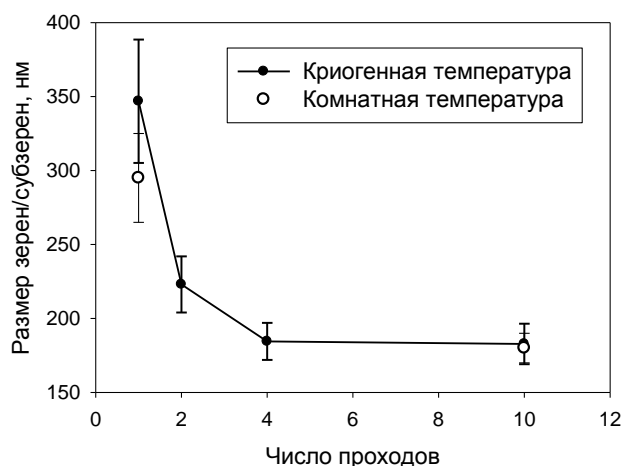


Рис. 3. Зависимость размеров зерен/субзерен в меди от числа проходов после РКУП при криогенной и комнатной температурах.

Результаты EBSD исследований также не выявляют никаких заметных особенностей в формировании структуры в ходе РКУП при пониженной температуре. После первого прохода в основном происходит фрагментация исходных зерен, после второго – исходная структура становится неразличима, начинается формирование отдельных участков с достаточно равноосной структурой, в которых многие границы имеют высокоугловую разориентировку. После четырех проходов такие участки развиваются, также наблюдаются многочисленные вытянутые зерна. После десяти проходов формируется достаточно однородная зеренно-субзеренная структура. Сравнение численных значений, приведенных на рис. 4, показывает, что и такие параметры как доля ВУГ и размер зерен остаются практически одинаковыми при снижении температуры прессования с комнатной до криогенной.

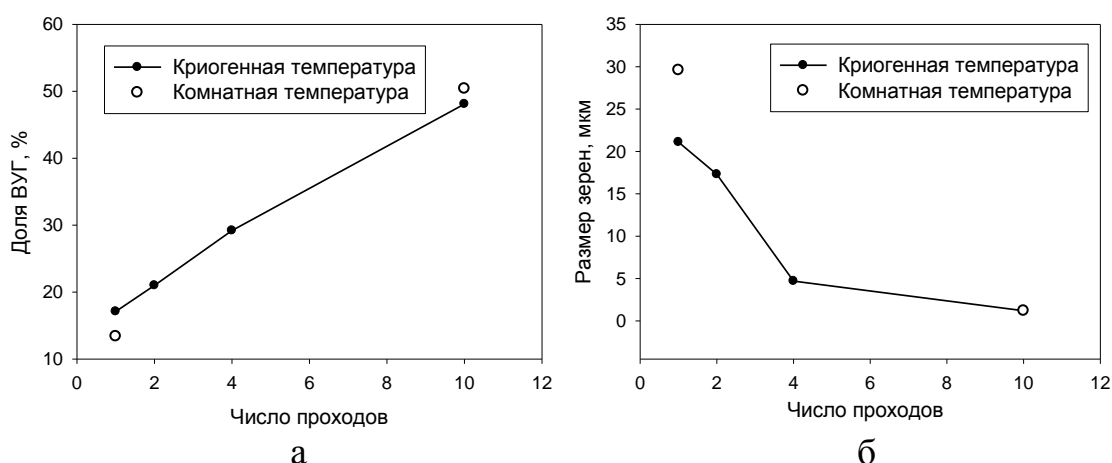


Рис. 4. Зависимость параметров структуры в меди от числа проходов при РКУП при комнатной и криогенной температурах, а – доля ВУГ, б – размер зерен.

Таким образом, можно говорить о том, что понижение температуры деформации при РКУП не приводит к заметному измельчению структуры.

В пятой главе рассматриваются механические свойства и электропроводность меди с УМЗ структурой, сформированной в ходе РКУП с последующей прокаткой, а также при РКУП при пониженной температуре.

В таблице 1 приведены данные по механическим свойствам и электропроводности меди после РКУП и РКУП с последующей прокаткой. РКУП позволяет достичь предела прочности около 400 МПа, что хорошо согласуется с известными литературными данными. При этом предел прочности заметно растет после первых двух циклов, затем он сохраняется практически неизменным. Относительное удлинение составляет около 12%, вне зависимости от числа циклов РКУП. Электропроводность также несколько слабо зависит от числа проходов, составляя около 95% IACS. Прокатка приводит к повышению предела прочности приблизительно на 80-100 МПа. Повышение прочностных характеристик обусловлено уменьшением межграницных расстояний в продольном и поперечном сечениях в соответствии с правилом Холла-Петча. Относительное удлинение после прокатки возрастает с увеличением числа циклов РКУП и после 4 и 10 проходов составляет около 14%. Электропроводность в результате прокатки несколько снижается и составляет 93-94% IACS.

Таблица 1
Механические свойства меди после РКУП и РКУП с последующей прокаткой.

Число проходов	1	2	4	10
РКУП				
σ_B , МПа	318 ± 17	365 ± 9	394 ± 13	402 ± 11
$\sigma_{0.2}$, МПа	299 ± 26	350 ± 12	347 ± 18	348 ± 15
δ , %	11.7 ± 1.6	11.7 ± 1.1	10 ± 1.5	12.7 ± 0.9
Электропроводность, % IACS	96	95	94	96
РКУП + прокатка				
σ_B , МПа	433 ± 12	461 ± 15	480 ± 14	485 ± 14
$\sigma_{0.2}$, МПа	425 ± 19	446 ± 23	450 ± 18	462 ± 16
δ , %	8.9 ± 1.3	11.1 ± 1.9	14.3 ± 1.0	13.8 ± 0.7
Электропроводность, % IACS	93	94	93	94

Так как прокатка с обжатием 90% приводит к заметному повышению прочностных свойств за счет уменьшения расстояний между границами, вероятно, повышение степени деформации при прокатке приведет к дополнительному упрочнению. Поэтому также были изучены механические свойства и электропроводность меди после РКУП и прокатки с обжатиями 98% и 99,7%. Результаты измерений предела прочности и электропроводности представлены на рис. 5.

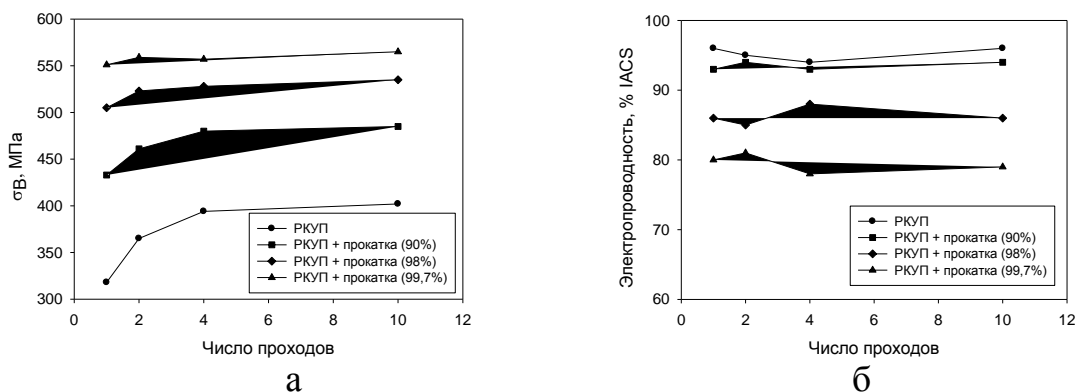


Рис. 5. Зависимость свойств меди от числа проходов при РКУП и РКУП с последующей прокаткой с различными обжатиями, а – предел прочности, б – электропроводность.

Представленные результаты явно показывают, что увеличение обжатия при прокатке позволяет добиться дополнительного повышения прочности после РКУП. Однако, стоит отметить, что с увеличением степени деформации прирост прочности постепенно замедляется. Кроме того, происходит резкое падение пластичности – после прокатки с обжатиями 98% и 99,7% относительное удлинение составляет около 1-3%, при зависимости между числом проходов РКУП и величиной удлинения после прокатки не наблюдается. Также происходит заметное снижение электропроводности. После прокатки с обжатием 98% электропроводность составляет около 85-88% IACS, тогда как увеличение обжатия до 99,7% приводит к ее снижению до 80% IACS.

Снижение температуры деформации до криогенной при РКУП не ведет к заметному повышению прочности. Как видно из рис. 6, предел прочности повышается приблизительно на 30 МПа по сравнению с РКУП при комнатной температуре. Стоит отметить, что пластичность практически не меняется при снижении температуры прессования и относительное удлинение составляет около 10% вне зависимости от числа циклов. Электропроводность же достаточно заметно понижается после прессования при криогенной температуре, и составляет около 90% IACS. Для сравнения, после прессования при комнатной температуре электропроводность превышает 95%. Вероятно, несколько большая прочность и сниженная электропроводность обусловлены более высокой плотностью дислокаций после РКУП при пониженной температуре. Также стоит отметить, что механические свойства и электропроводность образцов из различных марок меди (М1 и eCu37) не демонстрируют каких либо существенных отличий.

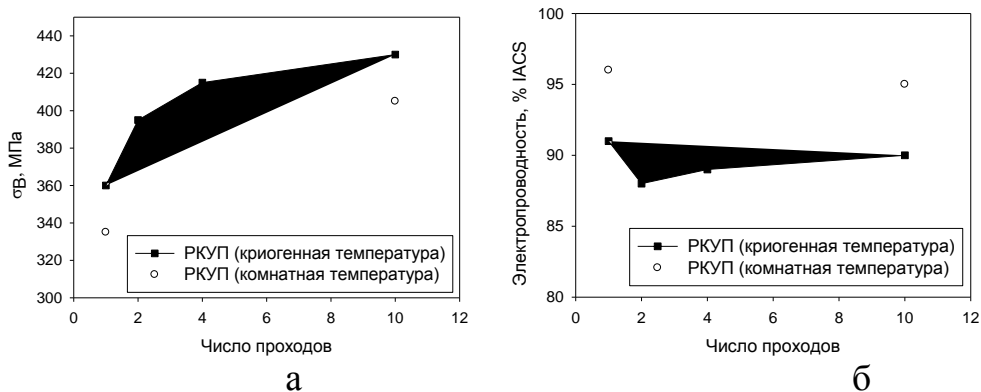


Рис. 6. Зависимость свойств меди от числа проходов при РКУП при криогенной и комнатной температурах, а – предел прочности, б – электропроводность.

В шестой главе рассматривается эволюция микроструктуры микрокомпозиционных сплавов в ходе прокатки. Основное внимание было уделено сплаву Cu-14%Fe, так как исследований сплавов этой системы после прокатки практически не проводилось. Было показано, что при прокатке исходные цилиндрические частицы железа трансформируются вначале в сплюснутые линзы, а затем – в плоские пластинки. Уменьшение толщины частиц происходит практически монотонно с увеличением степени деформации. Интересно отметить, что наряду с уменьшением толщины частиц происходит и уменьшение их длины (рис. 7). Это свидетельствует о том, что измельчение частиц обусловлено не только однородной пластической деформацией, но и их разрушением в ходе прокатки. Были рассмотрены некоторые возможные механизмы разрушения частиц, такие как локализация деформации с последующим разделением частицы в результате ее локального утончения, и расслоение частиц в результате возникновения в них продольных границ, обогащенных медью. В результате, после прокатки с высокими степенями деформации заметной разницы в морфологии частиц в продольном и поперечном сечениях обнаружено не было. Однако, даже после очень больших степеней деформации сохраняется значительная неоднородность распределения частиц по размеру – существуют как достаточно толстые частицы толщиной несколько мкм, так и тонкие частицы толщиной не более 100 нм.

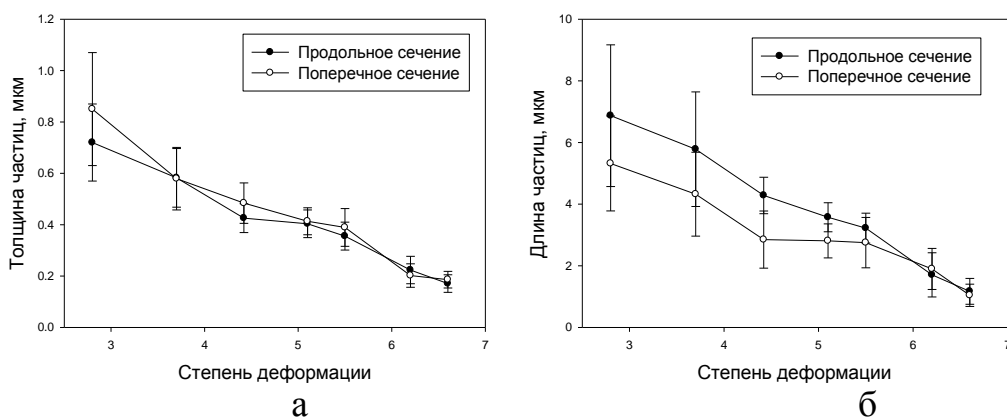


Рис. 7. Зависимость размера частиц от степени деформации при прокатке в сплаве Cu-14%Fe, а – толщина частиц, б – длина частиц.

Детальные исследования микроструктуры методом ПЭМ выявили, что кроме измельчения частиц железа в результате прокатки происходит также заметное измельчение медной матрицы. Достаточно равноосная в исходном состоянии структура трансформируется в вытянутую ламеллярную, при этом происходит уменьшение расстояния между границами с 500 нм в исходном состоянии до 70 нм после прокатки с $e=6,6$. При этом после прокатки со степенями более 5 в структуре наблюдались признаки протекания динамической рекристаллизации – присутствовали равноосные зерна, многие границы отличались четкостью и тонкостью. Стоит отметить, что динамическая рекристаллизация достаточно часто наблюдалась в микрокомпозиционных медных сплавах, деформированных при комнатной температуре. Анализ частиц железа показал, что во многих из них, обладающих достаточной толщиной (более 100 нм), развиваются продольные границы. Эти границы делят частицы на слои с толщиной порядка нескольких десятков нм. Частицы, в которых продольных границ не наблюдалось, также имели толщину порядка нескольких десятков нм. ПЭМ исследования также показали, что с увеличением степени деформации происходит измельчение частиц железа. После прокатки со степенью $e=6,6$ средняя толщина частиц железа составляет всего около 30 нм.

Также при ПЭМ исследованиях был измерен химический состав медной матрицы. Оказалось, что в исходном состоянии матрица содержит около 3,8% (вес.) Fe, то есть значительно им пересыщена (рис. 8 а). Наиболее вероятно, что пересыщенный твердый раствор сформировался из-за достаточно высокой скорости охлаждения при литье. Также в исходном состоянии в части медных зерен/субзерен наблюдались мелкие (диаметром около 3,5 нм) сферические частицы железа. В ходе прокатки со степенями деформации $e \leq 5$ происходит распад пересыщенного твердого раствора. Содержание железа в меди снижается до $\approx 1\%$, повышается объемная доля медных зерен/субзерен (рис. 8.б), содержащих наноразмерные частицы железа. Дальнейшее увеличение степени деформации при прокатке не приводит к заметному изменению содержания железа в матрице, которое

сохраняется на уровне 1%. Объемная доля зерен/субзерен меди с частицами железа также остается без изменений. Более того, после прокатки со степенью деформации $\epsilon=6,6$ наблюдается повышение содержания железа в медной матрице в областях, прилегающих к частицам железа, до 2,8%. Вероятно, это повышение вызвано деформационным растворением частиц железа.

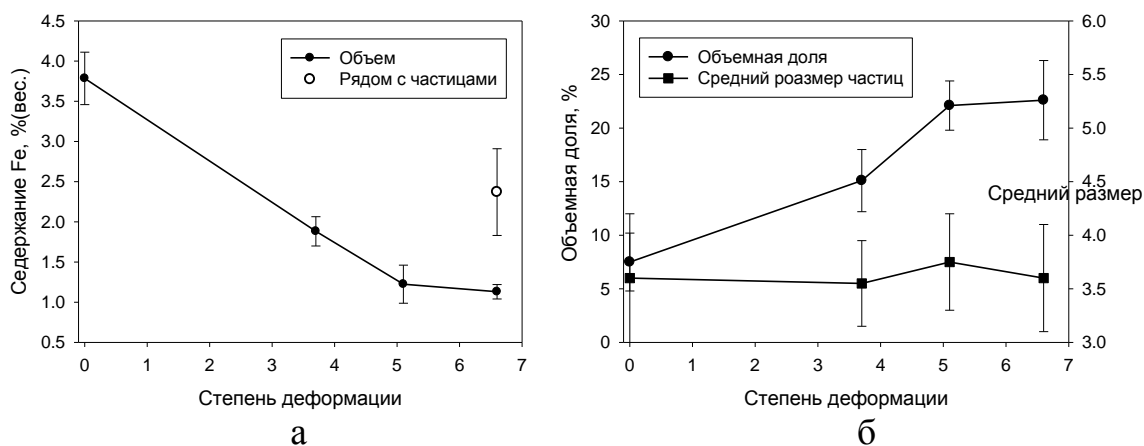


Рис. 8. Зависимость параметров микроструктуры от степени деформации при прокатке в сплаве Cu-14%Fe, а – содержание железа в медной матрице, б – объемная доля медных зерен/субзерен, содержащих частицы железа.

Микроструктура сплава Cu-18%Nb после прокатки в целом подобна микроструктуре сплава Cu-14%Fe. Можно выделить две отличительные особенности. Во-первых, частицы ниобия деформируются более однородно по сравнению с частицами железа, очевидно заметно реже разрушаются и чаще деформируются пластически. Во-вторых, содержания ниобия в медной матрице не превышает 0,1% в исходном состоянии, и при дальнейшей деформации также не изменяется, сохраняясь пренебрежимо малым.

В седьмой главе рассматривались механические свойства и электропроводность микрокомпозиционных сплавов после прокатки. Было показано, что при прокатке обоих сплавов происходит значительное упрочнение, причем насыщения упрочнения при достигнутых степенях деформации не достигается (рис. 9). В результате после прокатки с $\epsilon=6,6$ достигается предел прочности соответственно 1000 МПа в сплаве Cu-14%Fe и 1130 МПа в сплаве Cu-18%Nb. Предел текучести возрастает аналогичным образом, а пластичность заметно падает, составляя после прокатки со степенями более 6 лишь несколько процентов.

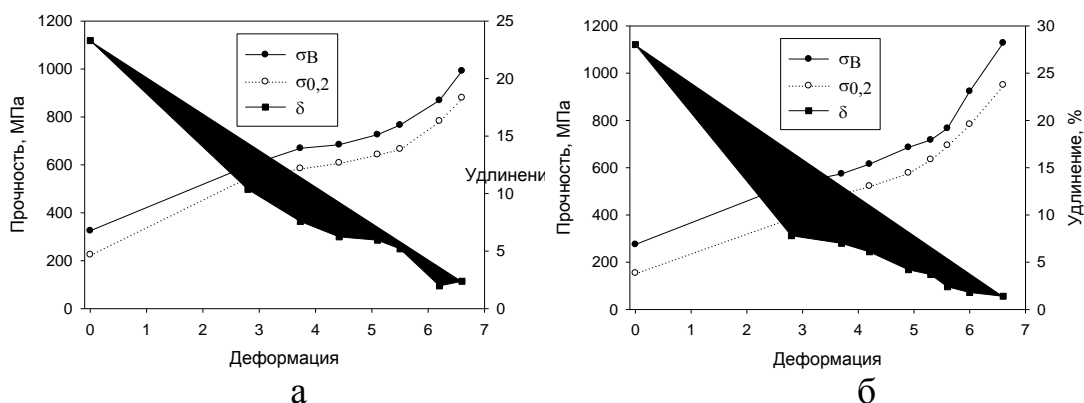


Рис. 9. Зависимость механических свойств от степени деформации при прокатке микрокомпозиционных сплавов, а – Cu-14%Fe, б – Cu-18%Nb.

Сравнение с известными литературными данными показало, что при прокатке можно добиться такой же прочности микрокомпозиционных сплавов при заданной степени деформации, что и при волочении. Кроме того, проведенный анализ выявил, что для прочностных свойств наряду со степенью деформации большое влияние показывают условия получения сплава, определяющие размер частиц второго компонента в исходном состоянии. Состав сплава при этом значительно менее важен. Также было установлено, что упрочнение обоих сплавов в ходе прокатки обусловлено уменьшением расстояния между частицами железа и ниобия в соответствии с правилом Холла-Петча. Подробный анализ для сплава Cu-14%Fe показал, что коэффициент k в уравнении Холла-Петча в случае прокатки приблизительно в три раза ниже, чем в случае волочения (300 и 1000 МПа/мкм^{-0,5} соответственно). Вероятно, это связано с морфологией частиц – плоские пластины после прокатки менее эффективны как препятствия для движения дислокаций по сравнению с изогнутыми полосками, формирующимися после волочения.

Электропроводность обоих сплавов достаточно сильно снижается в результате прокатки. Так, электропроводность сплава Cu-14%Fe уменьшается с 62% IACS в исходном состоянии до 40% IACS после прокатки со степенью деформации $\epsilon=6,6$, а сплава Cu-18%Nb – с 78% IACS до 55% IACS в аналогичных условиях. Электропроводность сплава с железом заметно ниже, чем сплава с ниобием. Вероятно, это обусловлено отсутствием растворимости ниобия в меди. Кроме того, если в случае сплава Cu-18%Nb электропроводность достаточно монотонно снижается с увеличением степени деформации при прокатке, то в сплаве Cu-14%Fe электропроводность после прокатки сохраняется на уровне $\sim 40\%$ IACS вне зависимости от степени деформации. Вероятно, это связано с протекающими в медной матрице процессами, приводящими к изменению ее состава и выделению частиц.

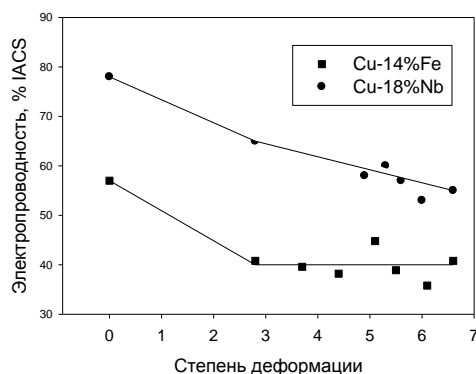


Рис. 10. Зависимость электропроводности от степени деформации при прокатке микрокомпозиционных сплавов Cu-14%Fe и Cu-18%Nb.

В восьмой главе рассматривались вопросы практического применения полученных в работе результатов. В частности, были обоснованы режимы получения высокопрочных и высокоэлектропроводных листов и фольг из меди и медных сплавов. Так, для меди было предложено использовать комбинацию РКУП с прокаткой. При этом число проходов РКУП может не превышать четырех, так как дальнейшее повышение числа проходов не приводит к заметному повышению прочности. Электропроводность же слабо зависит от числа проходов. Увеличение степени обжатия при прокатке приводит к заметному упрочнению меди. Однако, стоит учитывать, что электропроводность меди значительно снижается с увеличением степени обжатия. Поэтому необходимо брать в расчёт весь комплекс свойств. Для практического применения могут быть рекомендованы обработки, включающие в себя РКУП за 4 прохода и прокатку с обжатиями 90% и 98%. В результате в полученных листах и фольгах будет сформирована УМЗ структура с комбинацией предела прочности и электропроводности соответственно 480 МПа и 94% IACS или 530 МПа и 88% IACS.

Для микрокомпозиционных сплавов Cu-14%Fe и Cu-18%Nb можно рекомендовать обработку прокаткой со степенью деформации $\epsilon=6,6$. Так как прочность обоих сплавов растёт непрерывно и весьма значительно, а электропроводность либо вообще не зависит от степени деформации при прокатке (Cu-14%Fe), либо достаточно медленно убывает (Cu-18%Nb) с увеличением степени деформации, то степень деформации при прокатке должна быть максимальной. Так, в результате прокатки со степенью деформации $\epsilon=6,6$ в обоих сплавах формируется УМЗ структура, а предел прочности и электропроводность составляют соответственно 1000 МПа и 40% IACS для сплава Cu-14%Fe и 1130 МПа и 55% IACS для сплава Cu-18%Nb.

Основываясь на приведенных рекомендациях, из сплава Cu-14%Fe были изготовлены фольги размером 200×240 мм и толщиной около 80 мкм. Предел прочности такой фольги составлял около 800 МПа. В ЗАО ЦПТА изготовленные фольги были использованы как проводящий материал для гибких печатных плат. В результате успешно были получены гибкие

печатные платы, обладающие требуемыми характеристиками (электропроводность, количество циклов перегиба).



Рис. 11. Внешний вид печатной платы, полученной с использованием фольги из микрокомпозиционного сплава Cu-14%Fe.

Основные результаты и выводы

- 1) Прокатка трансформирует относительно равноосную структуру со средним размером зерен/субзерен около 180 нм (после 10 проходов), сформировавшуюся в меди после РКУП, в lamellarную со средним расстоянием между границами в продольной и поперечной плоскостях 110-120 нм. Уменьшение расстояния между границами в указанных плоскостях обусловлено действием геометрического эффекта деформации, приводящего к сжатию сформировавшихся в ходе РКУП зерен/субзерен.
- 2) В результате прокатки после РКУП наблюдается заметный рост доли ВУГ, составляющий около 20% при одинаковом числе проходов. Повышение доли ВУГ обусловлено более активным протеканием процессов динамического возврата и рекристаллизации при прокатке.
- 3) Показано, что снижение температуры РКУП и прокатки до криогенной, не приводит к заметному изменению микроструктуры по сравнению с комнатной температурой, вероятно, согласно литературным данным, в результате подавления поперечного скольжения в меди.
- 4) Прокатка с обжатием 90% после РКУП приводит к заметному повышению прочности меди за счет снижения расстояний между границами в продольной и поперечной плоскостях в соответствии с правилом Холла-Петча. Так, предел прочности после 4-10 проходов РКУП и прокатки составляет 485 МПа. Электропроводность меди после прокатки незначительно снижается, так, после 10 циклов РКУП прокатка снижает электропроводность с 96% до 94% IACS. Увеличение обжатия при прокатке до 99,7% приводит к повышению прочности до 555 МПа, но снижает электропроводность до около 80% IACS.

- 7) Снижение температуры РКУП и прокатки до криогенной приводит к незначительному повышению прочности на 30-40 МПа по сравнению с аналогичной обработкой при комнатной температуре, электропроводность при этом снижается до 90% IACS в случае РКУП.
- 8) Прокатка приводит к существенному измельчению микроструктуры микрокомпозиционных сплавов. Так, после прокатки сплава Cu-14%Fe со степенью деформации $\epsilon=6,6$ средняя толщина частиц железа составляет 30 нм, а среднее расстояние между границами в медной матрице – 80 нм. При прокатке происходит дробление частиц железа и ниобия.
- 9) В сплаве Cu-14%Fe в исходном состоянии было обнаружено образование пересыщенных твердых растворов, очевидно, из-за высокой скорости охлаждения. При прокатке происходит распад пересыщенного твердого раствора на основе меди.
- 10) Показано, что прокатка приводит к монотонному повышению прочностных свойств микрокомпозиционных сплавов, в результате чего после прокатки со степенью $\epsilon=6,6$ предел прочности составляет 1000 МПа и 1130 МПа в сплавах Cu-14%Fe и Cu-18%Nb соответственно. Электропроводность сплавов после прокатки снижается до 40% IACS и 55% IACS соответственно.
- 11) На основании проведенных исследований были предложены и обоснованы режимы получения листов и фольг из меди и микрокомпозиционных медных сплавов с УМЗ структурой с высокой прочностью и электропроводностью, изготовлены фольги размером 240 на 200 мм и толщиной 80 мкм, успешно примененные для получения гибких печатных плат.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

- 1) А.В. Кузнецов, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев, В.И. Панцырный, Н.Е. Хлебова. Влияние холодной прокатки и отжига на микроструктуру, механические свойства и электропроводность микрокомпозиционного сплава Cu-18%Nb, полученного методом сборки // *Металлы* -2010 - №6 - с. 96 - 104.
- 2) N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev, G.I. Raab, R.Z. Valiev. Effect of Cold Rolling on Structure and Mechanical Properties of Copper Subjected to Different Number of Passes of ECAP // *Material Science Forum* – 2011 - v. 667 – 669 - pp. 295 – 300.
- 3) G.A. Salishchev, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, S.V. Zhrebtsov, O.R. Valiakhmetov, A.A. Kuznetsov, S.V. Dobatkin. Effect of Multiaxial Forging on Structure Evolution and Mechanical Properties of Oxygen Free Copper // *Material Science Forum* - 2011 v. 667 – 669 - pp. 289 – 294.

- 4) N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev, G.I. Raab, R.Z. Valiev. Effect of cold rolling on microstructure and mechanical properties of copper subjected to ECAP with various numbers of passes // *Materials Science and Engineering A* – 2012 – v. 554 – pp. 105– 115
- 5) N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev, N.E. Khlebova, V.I. Pantsyrniy. Microstructure and mechanical properties of Cu-14%Fe alloy subjected to severe cold rolling // *Material Science and Engineering A* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.121>)

Другие публикации:

- 1) Г.А. Салищев, Жеребцов С.В., Н.В. Лопатин, Г.С. Дьяконов, А.В. Кузнецов, Н.Д. Степанов, Г. И. Рааб, М.Ю. Мурашкин, Р.З. Валиев. Микроструктура и механические свойства листов некоторых ГЦК -, ОЦК - и ГП - металлов, полученные комбинированными методами РКУП, мультиосевой деформации в сочетании с прокаткой // Тезисы 11-й международной конференции «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты» – Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, 2010 – с. 9.
- 2) Н.Д. Степанов А.В. Кузнецов, Г.А. Салищев, В.И. Панцырный, Н.Е. Хлебова. Влияние пластической деформации на структуру и свойства нанокompозиционного сплава на основе меди // Тезисы 49-ой международной конференции «Актуальные проблемы прочности» - Киев: Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, 2010 – с. 160.
- 3) Н.Д. Степанов, А.В. Кузнецов, Г.А. Салищев, В.И. Панцырный, Н.Е. Хлебова. Влияние холодной прокатки на структуру и свойства нанокompозиционного сплава Cu-14%Fe // IV всероссийская конференция по наноматериалам. Москва 01-04 марта 2011 г. / Сборник материалов. – М. ИМЕТ РАН, 2011. - с. 406.
- 4) Н.Д. Степанов, А.В. Кузнецов, Г.А. Салищев, В.И. Панцырный, Н.Е. Хлебова. Структура и свойства микрокомпозиционного сплава Cu-14%Fe, подвергнутого холодной прокатке // Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». 16-20 мая 2011. г. Харьков, Украина. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2011. с. 350.
- 5) А.В. Кузнецов, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев, В.И. Панцырный, Н.Е. Хлебова. Микроструктура и механические свойства *in situ* композиционного сплава Cu-17.3%Nb после холодной прокатки // Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». 16-20 мая 2011. г. Харьков, Украина. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2011. с. 349.
- 6) N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev, R. Z. Valiev, G.I. Raab, G.A. Salishchev. Microstructure and mechanical properties of copper after ECAP and cold rolling // *The third International Symposium BNM: book of abstracts.2011.P.235-236.*

- 7) Степанов Н.Д. Эволюция микроструктуры и механических свойств микрокомпозиционного сплава Cu-14% в ходе холодной прокатки // XIII Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых - сборник трудов конференции, 2012, с. 169-171

Подписано в печать 13.12.2012 г. Объем –1 п.л. Тираж – 100 экз.

Белгородский государственный национальный исследовательский
университет

308015, г. Белгород, ул. Победы 85.