

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Калонов Аъзамбек Атхамович

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ Cu-Mg-Al**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Волков Алексей Юрьевич

Екатеринбург – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Медь и способы ее упрочнения	15
1.2 Твердорастворное упрочнение	16
1.3 Дисперсионное твердение.....	18
1.4 Измельчение структуры	19
1.5 Методики интенсивных деформационных воздействий	21
1.6 Композиционные материалы на медной основе.....	22
1.7 Система сплавов Cu-Mg	26
1.7.1 Биметаллические Cu/Mg-композиты	28
1.7.2 Тройные Cu/Al/Mg-композиты.....	31
1.8 Постановка задачи исследования.....	36
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	38
2.1 Получение композитных образцов	38
2.2 Использованные методы исследований.....	43
3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ Cu/Mg-КОМПОЗИТОВ	45
3.1 Получение и макроструктура многожильных Cu/Mg-композитов.....	45
3.2 Физико-механические свойства композитов	49
3.2.1 Плотность композитов	49
3.2.2 Механические свойства.....	50
3.2.3 Электрические свойства.....	52

3.3	Влияние интерфейсов на физико-механические свойства Cu/Mg-композитов	53
3.3.1	Оценка объемной доли интерфейсов в Cu/Mg-композитах	54
3.3.2	Изменение микротвердости на Cu/Mg-интерфейсе	55
3.3.3	Рентгеноструктурный анализ композитов	57
3.3.4	Результаты ПЭМ-исследования композитов	61
3.4	Изменение электросопротивления при нагреве деформированных Cu/Mg-композитов.....	63
3.5	Обсуждение результатов, полученных в главе 3	71
	Выводы к главе 3	77
4	ВЛИЯНИЕ ОТЖИГОВ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cu/Mg-КОМПОЗИТОВ	78
4.1	Структура и физико-механические свойства деформированных композитов.....	78
4.2	Температурная зависимость удельного электрического сопротивления деформированного Cu/400Mg-композита	81
4.3	Изменение микротвердости и фазового состава при нагреве Cu/Mg-композитов.....	83
4.3.1	Нагрев до 450 °С	84
4.3.2	Нагрев до 530 °С	89
4.3.3	Нагрев до 700 °С и до 750 °С.....	94
4.4	Обсуждение результатов, полученных в главе 4	99
	Выводы к главе 4	103
5	СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ Cu-Mg-Al	105
5.1	Получение тройных композитов Cu-Al-Mg	106

5.2 Эволюция структуры и свойств Al/Cu/Mg-композита в процессе деформационно-термических обработок.....	107
5.2.1 Микроструктура, фазовый состав и твердость Al/Cu/Mg-композита	107
5.2.2 Влияние отжига на структуру Al/Cu/Mg-композита.....	113
5.2.3 Электрические и механические свойства Al/Cu/Mg-композита.....	115
5.3 Эволюция структуры и свойств Cu/Al/Mg-композита в процессе деформационно-термических обработок.....	117
5.3.1 Получение биметаллического Al/7Mg-композита и тройного Cu/Al/Mg-композита.....	118
5.3.2 Физико-механические свойства Al/7Mg- и Cu/Al/Mg-композитов ...	120
5.3.3 Микроструктура экструдированных Al/7Mg- и Cu/Al/Mg-композитов.....	123
5.3.4 Влияние нагрева на электросопротивление композитов.....	125
5.3.5 Влияние нагрева на микротвердость композита	128
5.4 Изменение структуры Cu/Al/Mg-композита при отжигах.....	130
5.4.1 Нагрев до 450 °С	130
5.4.2 Нагрев до 650 °С	132
5.4.3 Механические свойства Cu/Al/Mg-композита.....	136
5.5 Обсуждение результатов, полученных в главе 5	138
Выводы к главе 5	140
ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	147
БЛАГОДАРНОСТИ	148
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	149

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ А Расчет накопленной деформации	169
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Теоретическая оценка прочностных свойств Cu/Mg- композитов	171
ПРИЛОЖЕНИЕ В Оценка удельного электросопротивления Cu/Mg- композитов	173

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Медь и сплавы на ее основе широко используются во многих областях техники [1-8]. Медь имеет очень низкое электрическое сопротивление, поэтому она выбрана в качестве эталона для измерения электропроводящих свойств различных материалов: так называемый стандарт IACS (International Annealed Copper Standard) [1, 4, 5, 8]. Недостатком чистой меди являются низкие прочностные свойства: к примеру, предел прочности медной катанки, которая используется в качестве проводов контактной электрической сети в железнодорожном транспорте, в «высокопрочном состоянии» составляет $\sigma_B = 270$ МПа [1]. Таким образом, поиск путей упрочнения меди без потери электропроводности является важной научно-технической задачей. В настоящее время для решения этой задачи используются различные подходы: твердорастворное упрочнение [3, 8, 9], дисперсионное твердение [5, 6, 9], измельчение зеренной структуры с применением методов интенсивной пластической деформации (ИПД) и т.д. [6, 10, 11]. Наибольший эффект достигается при сочетании разных методов упрочнения [9-14].

При добавлении в медь ограниченного количества таких легирующих элементов как Sn, Mg, Al и др., в образующемся сплаве сохраняется ГЦК-решетка меди [1, 3, 4, 14]. Однако, в результате изменения параметра решетки возникают поля упругих напряжений, что тормозит движение дислокаций [6, 13, 15, 16]. Поэтому твердорастворное упрочнение достаточно широко используется для повышения прочностных свойств меди [8, 9]. Кроме того, известны легирующие элементы, добавка даже очень небольшого количества (десятые доли процента) которых приводит к значительному упрочнению за счет измельчения зеренной структуры [17]. В качестве таких модификаторов могут быть использованы, к примеру, палладий или рений [18].

Мелкодисперсные частицы новой фазы являются эффективными барьерами для движения дислокаций в медной матрице [19]. Как правило, такая структура возникает в ходе старения – низкотемпературного отжига пересыщенных твердых растворов, полученных путем закалки [16, 20-23]. Примерами стареющих сплавов на медной основе являются: Cu-Cr, Cu-Be, Cu-Mg и другие [8, 9, 19, 24-31]. Классическим примером стареющих сплавов является тройная система Al-Cu-Mg (так называется дуралюмины) [6, 31]. Отрицательным побочным эффектом является то, что выделение второй фазы в ходе старения сопровождается повышением электрического сопротивления [5, 24, 27, 32].

Как известно, в ходе пластической деформации происходит значительное измельчение зеренной структуры вплоть до наноуровня [33, 34]. Поэтому для повышения прочностных свойств металлов и сплавов применяются различные методы ИПД [33-37]. Наиболее сильные деформационные воздействия на образец обеспечивают два метода ИПД: кручение под высоким давлением (КВД) [38-40] и равноканальное угловое прессование (РКУП) [41, 42]. Однако, малые размеры получаемых при этом образцов [40, 43] не позволяют применить эти методы на практике.

Перспективным способом интенсивного деформационного воздействия, который позволяет получить длинномерные образцы, является гидроэкструзия [44, 45]. Именно с использованием экструзионных методик в настоящее время получают высокопрочные композитные проводники (к примеру: Cu/Nb [46] или Cu/Ag [47]). Пластичная медная матрица гарантирует композиту высокую электропроводность, а находящееся внутри нее большое количество тонких армирующих волокон обеспечивают прочностные свойства [45-51]. Для изготовления волокон в таких композитах используют металлы с более высокой прочностью по сравнению с медью (Nb, Ag, Fe и др.) [46-48]. Заметим, что здесь и далее через косую черту-«слеш» будут обозначаться композитные материалы (т. е. имеющие четкую границу раздела между компонентами): к примеру, Cu/Ag. Этим

мы будем отличать композиты от сплавов, состав которых будет обозначаться через тире: Cu-Ag.

В настоящей работе впервые предложено получать высокопрочные композиты с медной и алюминиевой матрицей, для армирования которых используется большое количество тонких Mg-волокон. Магний достаточно широко распространён в земной коре и отличается относительной дешевизной [6, 52, 53]. Однако, магний имеет низкие прочностные свойства (его предел текучести примерно в 3,5 раза ниже, чем у меди), поэтому он никогда не использовался ранее для создания высокопрочных композитов. Однако, в системе Cu-Mg можно реализовать твердорастворное упрочнение, выделение мелкодисперсных фаз на основе интерметаллидов CuMg_2 и Cu_2Mg , а также сформировать высокопрочную эвтектику [9, 54]. Использование гидроэкструзии при изготовлении композитов позволит дополнительно упрочнить их как за счет ИПД, так и вследствие протекания деформационно-индуцированных твердотельных реакций на интерфейсах компонентов [55]. Таким образом, получение Cu/Mg- и Cu/Mg/Al-композитов методом гидроэкструзии может являться новым и перспективным методом создания высокопрочных и относительно дешевых проводников.

Поскольку предлагаемый в работе подход является новым, актуальным представляется проведение подробного исследования: от подбора методики получения, через изучение эволюции структуры и свойств на различных этапах и выяснение оптимальной последовательности слоев в тройных композитах, до разработки рекомендаций для возможного практического применения полученных результатов.

Методология и методы исследования

Для изготовления композитов был использован метод гидроэкструзии. Основными методами исследования были выбраны: резистометрия,

рентгеноструктурный анализ и сканирующая электронная микроскопия. Кроме того, использовались: просвечивающая электронная микроскопия, испытание механических свойств образцов на растяжение, измерение микротвердости и проведение наноиндентирования. Выполнялись теоретические оценки физико-механических свойств композитов с использованием известных методик. Измерение температурных зависимостей удельного электросопротивления позволило изучить влияние температуры на эволюцию структуры и свойств композитов.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы является: экспериментально доказать возможность упрочнения медной матрицы путем введения в нее магниевых (или алюминиевых и магниевых) волокон.

Для достижения цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Получить длинномерные прутки Cu/Mg- и Cu/Mg/Al-композитов с различным количеством Mg-волокон в медной или алюминиевой матрице.
2. Выяснить влияние твердотельных реакций, которые протекают на границах разделов в ходе деформации, на микроструктуру и физико-механические свойства композитов.
3. Определить физико-механические свойства полученных Cu/Mg-композитов после различных термообработок и установить их связь с микроструктурой.
4. Выполнить теоретические оценки прочностных свойств и удельного электросопротивления композитных образцов и сопоставить с экспериментальными результатами.
5. Изучить эволюцию микроструктуры на Cu/Mg-, Cu/Al- и Al/Mg-интерфейсах в тройных Cu/Mg/Al-композитах и выбрать последовательность

укладки слоев компонентов, оптимальную с точки зрения достижения высоких функциональных свойств.

Научная новизна работы

1. Предложен и апробирован способ упрочнения меди путем введения в нее большого количества значительно менее прочных Mg-волокон с последующей сильной пластической деформацией методом гидроэкструзии при комнатной температуре.

2. Обнаружено деформационно-индуцированное формирование высокопрочного неравновесного твердого раствора магния в меди на Cu/Mg-интерфейсе в процессе пластической деформации, что сопровождается уменьшением параметра решетки медной матрицы.

3. Показано, что при температурах отжига Cu/Mg-композитов выше 530 °С на месте магниевых волокон образуются интерметаллиды Cu_2Mg и/или CuMg_2 и эвтектики на их основе, твердость которых на порядок превосходит твердость магния в исходном композите.

4. Впервые определена зависимость электросопротивления магния от степени его деформации.

5. Выяснено, что формирование структуры, а также физико-механические и функциональные свойства тройных Cu/Al/Mg-композитов сильно зависят от укладки компонентов: композит с медной оболочкой обладает повышенной термической стабильностью, имеет наибольшую прочность и пониженное электросопротивление.

6. Установлено, что прочностные свойства, достигнутые после деформации на 75% отожженного при 650 °С Cu/Mg-композита, сопоставимы со сплавом Cu-4,1ат.%Mg, но электропроводность композита (80% IACS) существенно выше электропроводности сплава (50% IACS).

Научная и практическая значимость

Впервые предложен способ упрочнения медной матрицы путем введения в нее большого количества малопрочных магниевых волокон. Обнаружено, что отжиг выше 450 °С радикальным образом изменяет структуру и свойства Cu/Mg-композитов: на месте магния образуются высокопрочные волокна на основе Cu_2Mg и/или CuMg_2 интерметаллидов, медная оболочка обеспечивает композиту пониженное электросопротивление. Дополнительная пластическая деформация позволяет еще более повысить прочность такого композита. Показано, что тройной Cu/Al/Mg-композит также может представлять интерес для практики как электропроводящий материал. В целом, результаты исследования показывают, что Cu/Mg- и Cu/Al/Mg-композиты могут быть использованы в дальнейшем при разработке новых подходов к получению высокопрочных проводников на основе меди или алюминия.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Введение большого количества магниевых волокон в медную матрицу с последующей сильной пластической деформацией позволяет получить высокопрочный Cu/Mg-композит.

2. Упрочнение Cu/Mg-композитов в ходе пластической деформации достигается за счет деформационно-индуцированного формирования высокопрочного твердого раствора на границах разделов Cu/Mg и определяется их суммарной площадью интерфейсов в единице объема композита.

3. Отжиг приводит к формированию в Cu/Mg- и Cu/Mg/Al-композитах высокопрочной сердцевины на основе интерметаллидов и эвтектик, низкое электросопротивление этих композитов обусловлено медной оболочкой.

4. Использование меди в качестве наружной оболочки в тройных Cu/Mg/Al-композитах позволяет получить материал с наиболее высокой термической стабильностью, повышенными прочностными свойствами и пониженным электросопротивлением.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается их устойчивой воспроизводимостью, использованием аттестованного измерительного оборудования и поверенных экспериментальных установок, в том числе в ЦКП ИФМ УрО РАН г. Екатеринбург. Использованный в работе комплексный подход, сочетающий теоретические оценки и их экспериментальную проверку, позволил получить результаты, не только отвечающие современным научным представлениям, но и развивающие их. Публикации в российских и высокорейтинговых зарубежных научных журналах подтверждают значимость проведенного исследования и важность полученных результатов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в том, что им совместно с научным руководителем д.т.н. А.Ю. Волковым были поставлены цели и задачи исследований. Автор совместно с руководителем участвовал в выборе методики изготовления исследуемых образцов, автор лично готовил композитные сборки для их гидроэкструзии, выполнял деформационно-термические обработки исследуемых композитов, а также измерял удельное сопротивление и проводил механические испытания образцов на растяжение, проводил теоретические оценки физико-механических свойств композитов и обрабатывал рентгеновские дифрактограммы. Автором лично проводились измерения микротвердости, также

он принимал участие при проведении исследований на сканирующем электронном микроскопе. Автор участвовал в обсуждении полученных результатов, совместно со своим научным руководителем формулировал основные положения и выводы, которые вошли в диссертационную работу. Подготовка материалов к опубликованию проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы

Основные материалы работы диссертации доложены и обсуждены на следующих международных и всероссийских конференциях: XVII Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2016 г.); V, VI, VII, VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2017-2021 г.); XVIII, XIX, XX, XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2017-2021 г.); IX Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2018 г.); The 4th International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Millefeuille Structure (Кумамото, Япония, 2018 г.); IX, X Международная школа «Физическое материаловедение» и LXI, LXIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Тольятти, 2019, 2021 г.); International Conference «Advanced Materials Week» (Санкт-Петербург, 2019 г.); The 18th International Conference on Metal Forming 2020 E-conference (Краков, Польша, 2020 г.).

Работа выполнялась в лаборатории прочности ИФМ УрО РАН в соответствии с планом научно-исследовательских работ по теме «Давление». Исследование получило финансовую поддержку РФФИ (проект по направлению «Аспиранты» № 19-33-90005). Результаты исследований были доложены на ежегодной научной сессии института и были признаны одним из достижений ИФМ

УрО РАН в 2020 году. В 2021 году автору диссертации была присуждена молодежная премия ИФМ УрО РАН имени академика В.Д. Садовского.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и пункту 6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами» паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 10 статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, из которых 9 входят в перечень журналов, рекомендованных ВАК (2 статьи опубликованы в журналах первого квартиля из базы WoS). Кроме того, опубликовано 20 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций, проведенных в России и за рубежом.

Структура и объем работы диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, трех приложений, общих выводов и списка литературы. Объем работы составляет 168 страниц, включая 66 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 146 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Медь и способы ее упрочнения

Медь имеет гранцентрированную кристаллическую решетку (ГЦК) с периодом $a=0,3615$ нм [2, 3, 4]. Плотность меди составляет: $\rho=8,92$ г/см³, температуры ее плавления и кипения равны 1083,4 °С и 2567 °С, соответственно [1]. Чистая медь обладает высокой тепло- и электропроводностью, хорошей коррозионной стойкостью на воздухе, в воде и в других средах [1, 3, 4].

Медь имеет одно из самых низких значений удельного электросопротивления среди металлов: $\rho=1,7241 \times 10^{-8}$ Ом · м [1, 5]. Поэтому отожженная медь была выбрана международным сообществом в качестве эталона для измерения электропроводящих свойств различных материалов: так называемый стандарт IACS (International Annealed Copper Standard) [1, 4, 5, 8]. В этом стандарте за основу взято значение электрической проводимости медного проводника длиной 1 метр с площадью поперечного сечения 1 мм² при температуре 20°С [1, 5]. Электропроводимость (σ) обозначается в Сименсах (См) и определяется как обратное значение электросопротивления (для отожженной для меди она равна: $\sigma=5,8 \times 10^7$ См/м = 58 МСм/м). Именно это значение взято за 100 % IACS и используется для вычисления электропроводности любого материала (σ^M) в % IACS: $\frac{\sigma^M}{\sigma_{Cu}} \times 100$ %. Зная удельное электросопротивление материала (ρ^M), можно использовать эту же формулу в несколько ином виде: $\frac{\rho_{Cu}}{\rho^M} \times 100$ %.

К примеру, удельное сопротивление алюминия составляет $\rho^{Al}=2,710 \times 10^{-8}$ Ом·м [3, 6, 22, 31], и, следовательно, его электропроводность составляет 63% IACS.

Медь является основным компонентом латуней, бронз и других сплавов различного назначения, которые применяются во многих областях техники. Также, как и чистая медь, сплавы на основе меди отличаются высокой

электропроводностью и характеризуются удовлетворительными прочностными, пластическими и коррозионными свойствами. Поэтому значительное количество меди, которая добывается в мире, применяется для изготовления проводов, кабелей, пружин и других деталей электротехники [1-8].

Чаще всего сплавы меди подразделяют на две основные группы: латуни (в них основным легирующим элементом является цинк) и бронзы [2, 3]. По химическому составу бронзы делятся на оловянистые, бериллиевые, алюминиевые и т. п. [1, 3, 4, 22]. В последнее время появился новый класс: магниевые бронзы [8]. Установлено, что добавка в медь небольшого количества магния (около 1%) приводит к возрастанию прочностных свойств примерно в два раза при сохранении высокой электропроводности [9]. Провода из магниевой бронзы используются в Китае и Европе в качестве контактной сети высокоскоростных железных дорог (провода из меди не выдерживают высоких ударных нагрузок, возникающих при прохождении составов на скоростях выше 350 км/час) [10, 56].

Для повышения прочностных свойств меди без значительной потери электропроводности используются различные подходы: твердорастворное упрочнение [3, 8, 9]; дисперсионное твердение [5, 6, 9]; измельчение зеренной структуры, в том числе с применением методов ИПД и т. д. [6, 10, 11]. Показано [9-14], что эффективность упрочнения повышается при комбинировании этих методов.

1.2 Твердорастворное упрочнение

Твердым раствором называется образующаяся в результате кристаллизации фаза, в которой сохраняется кристаллическая решетка растворителя, но параметр решетки несколько изменяется под влиянием атомов растворенного элемента [6, 13]. При образовании твердых растворов атомы растворенного элемента распределяются в решетке растворителя беспорядочно. Возможно образование твердых растворов замещения и твердых растворов внедрения [6].

В твердых растворах замещения атомы легирующего элемента замещают часть атомов основного элемента на узлах решетки. В твердых растворах внедрения атомы примеси располагаются в междоузлиях кристаллической решетки основного металла.

При добавлении в медь ограниченного количества таких легирующих элементов как Zn, Sn, Mg, Ag, Al и др. [1, 3, 4, 14, 22], в образующемся сплаве возникают ГЦК твердые растворы замещения на основе меди. Латунь (система Cu-Zn) является одними из самых распространённых сплавов на основе меди, в которых реализуется твердорастворное упрочнение [1, 3, 4, 22]. При формировании оловянистой бронзы Sn входит в α твердый раствор замещения на основе меди, обуславливая сильное упрочнение [1, 3, 4]. Сплавы Cu-Al, содержащие менее 9,4% Al, состоят из фазы α -раствора замещения алюминия в меди [1, 3, 4, 22]. Медь с никелем образует непрерывный ряд твердых растворов, из которых прочный и коррозионностойкий сплав под названием «мельхиор» нашел широкое техническое применение [3, 4, 22].

В системе Cu-Mg около 7 ат. % магния растворяется в меди с образованием твердого раствора замещения [8, 9, 14, 54]. В работе [8] было изучено, как изменяется прочность Cu-Mg сплавов в зависимости от содержания магния. Установлено, что при добавлении в медь около 1 ат. % Mg предел текучести полученного сплава составляет $\sigma_{0,2} = 400$ МПа, а добавка в медь 6 ат. % магния вызывает рост предела текучести до $\sigma_{0,2} = 764$ МПа. В таких сплавах основным механизмом упрочнения является образование однофазного ГЦК твердого раствора магния в меди. В работе [9] утверждается, что для сплава с содержанием в 4,1 ат. % Mg эффект твердорастворного упрочнения является основным механизмом повышения прочностных свойств, а при увеличении количества Mg до 23,1 ат. % возрастает роль дисперсионного твердения за счет выделения мелких частиц новой, интерметаллидной фазы Cu_2Mg .

1.3 Дисперсионное твердение

Дисперсионное твердение происходит при выделении из пересыщенного твердого раствора мелкодисперсных частиц второй фазы. Образовавшиеся дисперсионные частицы препятствуют движению дислокаций, вследствие чего предел текучести сплавов повышается [20, 21]. Кроме того, образование дисперсных частиц может одновременно влиять на структурные параметры (размер зерна, характер субструктуры и др.), которые способствуют упрочнению.

Дисперсионное упрочнение применимо для твердых растворов с ограниченной растворимостью; примерами таких сплавов меди являются: Cu-Be, Cu-Ni, Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Ti, Cu-Mg и др. [2, 8, 9, 19, 24–30, 57]. Для реализации такого способа упрочнения сплав нагревается до получения однофазной структуры, после чего подвергают закалке. В ходе последующего низкотемпературного отжига происходит выделение мелкодисперсных частиц из пересыщенного твердого раствора. Явление старения было обнаружено в системе Al-Cu-Mg, многокомпонентные сплавы на этой основе широко применяются в технике под общим названием «дюралюминий» [6, 31].

Дисперсионно-твердеющие коммерческие сплавы Cu-Be являются наиболее известными высокопрочными медными сплавами [24, 25, 58]. Электропроводность бинарных сплавов Cu-Be составляет около 25 % IACS. Также нашли практическое применение тройные сплавы Cu-Be-Ni и Cu-Ni-Si, которые имеют очень высокие показатели электропроводности [59-65]. Закаленный в воде сложнолегированный сплав Cu-Ni-Be-Zr после деформации прокаткой и последующего старения при 375°C имеет предел прочности 810 МПа и проводимость 62% IACS [66]. Недостатком бериллиевых бронз является токсичность и высокая стоимость Be.

Хром и цирконий имеют небольшую растворимость в меди, и дисперсионно-твердеющие сплавы Cu-Cr и Cu-Cr-Zr нашли применение в технике в качестве компонентов теплообменников, а также как электроды для контактной сварки [2,

19, 28, 67–70]. Как отмечают авторы [67], сплавы Cu–Zr после старения имеют интересные для практического применения свойства как при комнатной, так и при повышенных температурах. В последнее время наблюдается все возрастающее количество работ, посвященных использованию ИПД для повышения функциональных свойств сплавов Cu-Cr и Cu-Cr-Zr [71-75]. К примеру, в [72] показано, что ИПД методом КВД позволяет измельчить структурные элементы в сплаве Cu-Cr-Zr до размера около 5 нм. Отметим, что легирование хромом и цирконием приводит к значительному ухудшению электропроводности меди.

В сплавах системы Cu-Mg также можно реализовать дисперсионное твердение [8, 9, 14]. В соответствии с фазовой диаграммой [54], при температуре 725 °С наблюдается максимальное растворение магния в меди (приблизительно 7 ат. %), что позволяет сформировать пересыщенный твердый раствор посредством закалки. Чтобы перевести систему в равновесное состояние, производится старение, в результате которого происходит выделение мелкодисперсных частиц на основе интерметаллида Cu_2Mg [8, 9]. Согласно [8], предел текучести состаренного сплава Cu-6ат.%Mg составляет $\sigma_{0.2}=435$ МПа (удельное электросопротивление $\rho=5,0 \times 10^{-8}$ Ом·м, т.е. электропроводность находится на уровне 35 % IACS).

1.4 Измельчение структуры

Одним из наиболее часто используемых способов упрочнения металлов и сплавов является измельчение зерна. Это приводит к резкому увеличению количества границ и уменьшает длину свободного пробега дислокаций что, как следствие, приводит к повышению прочностных свойств [17]. Следует отметить, что измельчение зеренной структуры всегда сопровождается существенным увеличением количества дефектов, что, в свою очередь, затрудняет направленное

движение электронов. Таким образом, негативным следствием измельчения зерна является снижение электропроводности.

Эмпирическое соотношение размера зерна и прочностных свойств материала определяется уравнением Холла–Петча [75-80]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + kd^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где σ_T — предел текучести, МПа; σ_0 — напряжение трения решетки, необходимое для движения дислокаций, МПа; d — размер зерна, k — константа, учитывающая влияние границ зерен, степень закрепления дислокаций и легирование.

Уравнение Холла-Петча имеет достаточно много ограничений (к примеру, оно выполняется только для чистых металлов и сплавов без вторых фаз) и работает только в области дислокационного механизма деформации (к примеру, привычная зависимость может смениться на аномальную при измельчении зерна до наноуровня). Однако, в целом, уравнение Холла–Петча достаточно четко описывает тенденцию: при измельчении зерна происходит упрочнение [80].

Для измельчения зеренной структуры достаточно широко используют модифицирование [17, 75, 81]: введение в сплав небольшого количества (до десятых долей процента) специальных добавок - модификаторов. В случае меди в качестве таких добавок используют: Sn, Pd, Zn, Ni и др. К примеру, известно, что при добавлении в медь не более 0,5% таких легирующих элементов как палладий или рений происходит измельчение зерна приблизительно на порядок и, как следствие, повышение прочностных свойств [18]. Однако, наиболее значительного измельчения структуры металлов и сплавов удается достичь с использованием различных методов ИПД [33,38].

1.5 Методики интенсивных деформационных воздействий

Интенсивная пластическая деформация заключается в деформировании материала под высоким давлением при относительно низких температурах [33-38, 82]. В ходе ИПД образуется ультрамелкозернистая или наноразмерная структура, что, как правило, приводит к существенному упрочнению материала [33, 38]. Значительное измельчение структуры может сопровождаться образованием неравновесных соединений или выделением частиц новых фаз [38].

На сегодняшний день наибольшее распространение получили два метода ИПД: кручение под высоким давлением (КВД) [38-40] и равноканальное угловое прессование (РКУП) [41, 42]. Однако, оба эти метода интенсивного деформационного воздействия в основном реализуются применительно к малоразмерным образцам [43, 83], поэтому их практическое применение достаточно ограничено. Известные попытки по адаптации РКУП для получения длинномерных образцов (метод Conform) пока не нашли широкого практического применения [10].

Наиболее перспективной для практического использования методикой ИПД является гидроэкструзия. Идея о прессовании материалов с использованием жидкости была выдвинута Джеймсом Робертсоном в 1893 г. [44]. В отличие от методов КВД и РКУП, гидроэкструзия позволяет получить интересные для практики длинномерные образцы [44, 45]. Метод заключается в выдавливании через матрицу образца, который находится под давлением в жидкой среде (рисунок 1.1) [84]. В ходе гидроэкструзии образец находится в условиях всестороннего гидростатического сжатия. Поэтому деформация методом гидроэкструзии не приводит к образованию микронесплошностей, а имеющиеся в материале дефекты типа пор и трещин не имеют возможностей к раскрытию. В тоже время, метод имеет свои ограничения: условия гидростатики могут обеспечить только жидкие

среды с определенными свойствами и в ограниченном температурном интервале [84].

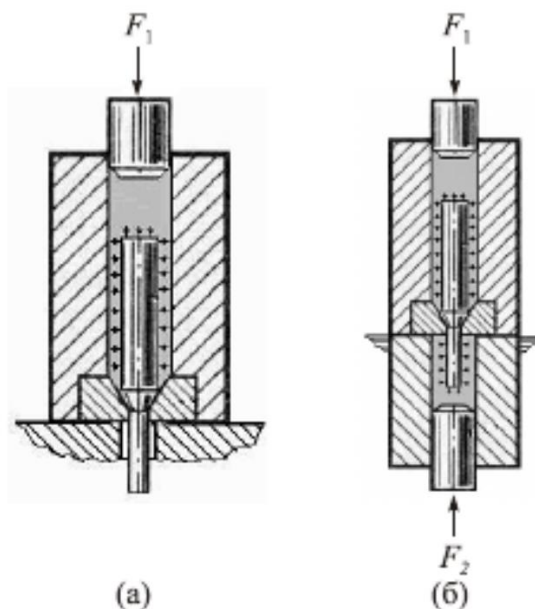


Рисунок 1.1 – Схемы гидроэкструзии [84]: (а) – обычная; (б) – с противодавлением

Тем не менее, экструзионные процессы с последующим волочением достаточно широко используется на практике, к примеру, для получения длинных композитных проводов, из которых изготавливаются сверхпроводящие обмотки современных магнитов [46].

1.6 Композиционные материалы на медной основе

Композиционный материал (КМ), композит – искусственно созданный материал из двух или более компонентов, которые имеют четкую границу раздела [75, 85–87]. Композиты состоят из матрицы и включённых в неё армирующих элементов. Как правило, армирующие элементы отвечают за повышенные прочностные свойства композита, а пластичная матрица обеспечивает совместную работу армирующих элементов, защиту их от механических повреждений и воздействий от внешней среды [75, 86].

Композиты могут состоять из полимерной, металлической, керамической или другой матрицы и быть армированы волокнами, нитевидными кристаллами, дисперсными частицами и т.д. [86, 87]. Свойства композита зависят от формы, геометрии, размера, количества и характера распределения наполняющих его армирующих элементов, которые подразделяют три группы: нульмерные, одномерные, двумерные (рисунок 1.2) [75, 87, 88].

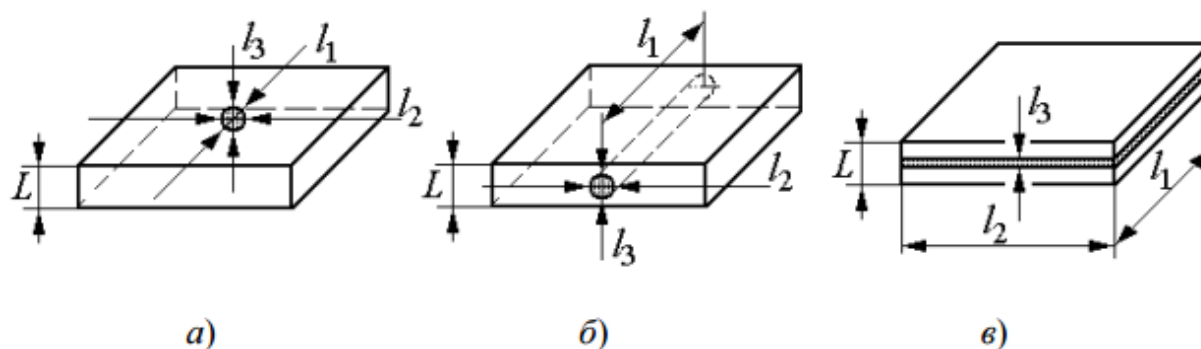


Рисунок 1.2 – Возможные формы армирующих элементов [88]: а) – нульмерные; б) – одномерные; в) – двумерные; l_1 , l_2 , l_3 – размеры наполнителя; L – толщина композита

В зависимости от распределения наполнителя в матрице композитные материалы разделяются на следующие виды [88, 89]:

1. композиты, упрочненные непрерывными волокнами, имеют максимальную прочность при направлении растягивающего напряжения вдоль волокон (рисунок 1.3а);

2. композиты, упрочненные прерывистыми волокнами; при этом задачей матрицы является перераспределение напряжений на максимальное количество благоприятно ориентированных волокон (рисунок 1.3б);

3. Дисперсное распределение частиц наполнителя в матрице, что приводит к практически равной прочности композитного материала во всех направлениях (рисунок 1.3в).

Путем комбинирования различных компонентов и их объемного содержания, можно получить композитные материалы с требуемой прочностью, а также создавать композиты с необходимыми электрическими, механическими, магнитными и другими специальными свойствами [90, 91].

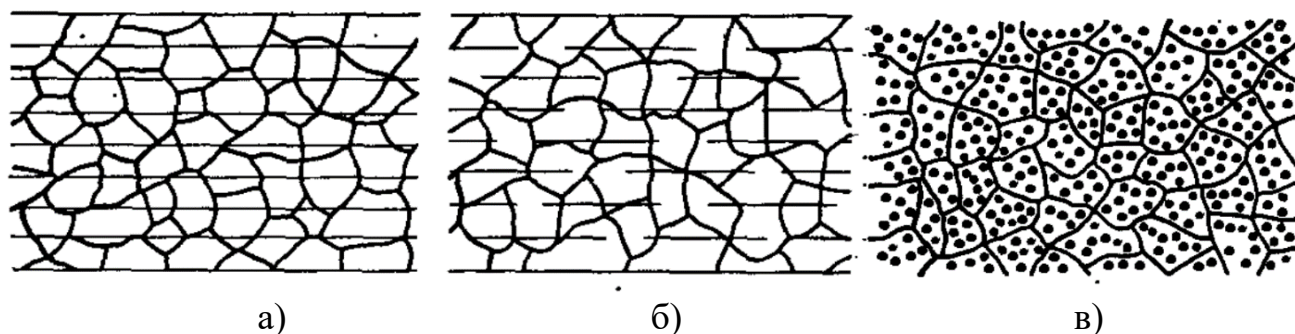


Рисунок 1.3 – Распределение армирующего наполнителя в композитах [89]: а) – непрерывные волокна; б) – прерывистые волокна; в) – дисперсное упрочнение

В последние годы различными исследователями активно ведутся работы по созданию металлических композитов на основе медной матрицы, в которой содержится большое количество наноразмерных частиц или сверхтонких волокон армирующей фазы. В качестве наноразмерных частиц используются порошки таких высокопрочных соединений как различных карбидов [92], оксидов [93] или фуллеренов [94]. Введение в Cu-матрицу тонких волокон используется, в том числе, при создании высокопрочных проводников электрического тока. Примером могут служить биметаллические композиты, разработанные на основе систем: Cu-Nb [45, 46, 47, 55, 95], Cu-V [96] или Cu-Ag [47, 50, 51, 97]. Авторы работ [95-97] утверждают, что обнаруженное в этих композитах упрочнение происходит вследствие нескольких причин: за счет повышения площади интерфейсов и торможения на них дислокаций, из-за формирования ультрамелкодисперсной структуры (и с учетом соотношения Холла-Петча), а также за счет ИПД, которая включает сильные сжимающие напряжения и сдвиговую деформацию. Недостатком этих композитов является высокая стоимость армирующих металлов.

Отметим, что приведенные выше композиты имеют границу раздела с практически несмешивающимися слоями компонентов. Действительно, системы Cu-Nb и Cu-V практически не имеют зону взаимной растворимости, в системе Cu-Ag имеется ограниченная растворимость. Очевидно, что прочностные свойства композитов, в которых компоненты не смешиваются, зависят от объемной доли прочной фазы, а их электрические свойства определяются матрицей из меди. Разработанный на основе этого приближения подход под названием «правило смесей» (или: the rule of mixtures [98]) позволяет провести теоретическую оценку физико-механических свойств композитов. Как неоднократно было показано [98], точность такой оценки сильно снижается при формировании новых фаз на границах раздела, а также при выделении на них дисперсных частиц. Этот подход хорошо работает применительно к бинарным композитам и плохо подходит для оценки свойств тройных композиций [99].

Используемые на практике Cu/Nb-композиты получают с использованием экструзионных технологий [46]. Образцы сборного многоволоконного провода на основе микрокомпозита Cu-18Nb показаны на рисунке 1.4.

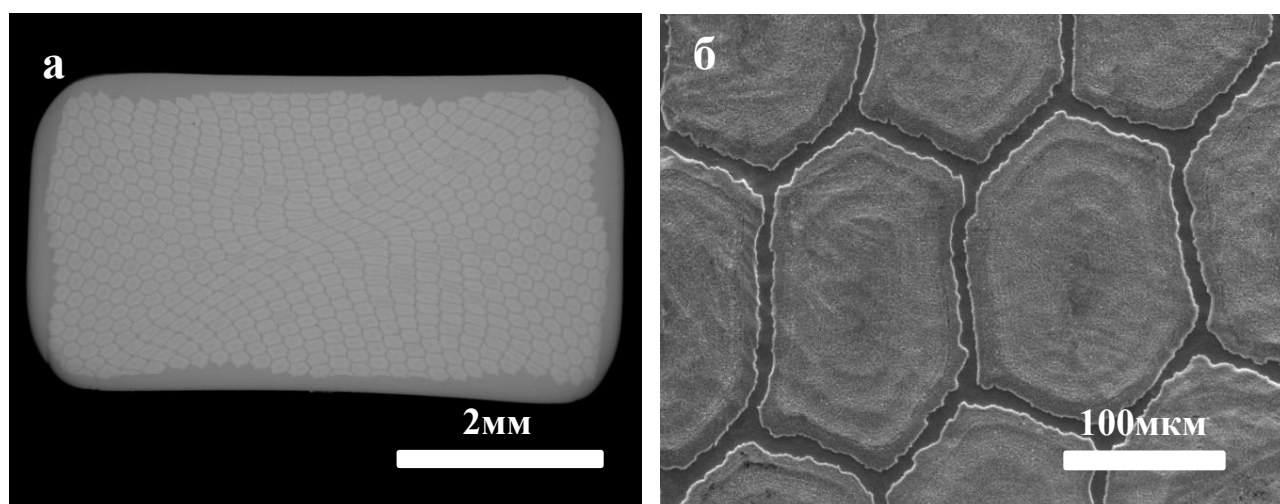


Рисунок 1.4 – Провод из микрокомпозита Cu-18Nb: (а) – СЭМ-изображение поперечного сечения провода; (б) – СЭМ-изображение шлифа после травления [46]

Этот композит был изготовлен во ВНИИНМ им. ак. А.А. Бочвара методом плавка-деформация (так называемый «*in-situ* метод»). Композиционный провод имеет прямоугольную форму с размером поперечного сечения 3,0 мм × 5,8 мм (рисунок 1.4а). Основу конструкции провода составляют 600 одноволоконных микрокомпозитов Cu-18Nb, размещенных в матрице из высокочистой меди (рисунок 1.4б) [46].

В процессе изготовления Cu/Nb-композиты испытывают сильные деформационные воздействия. При этом происходит уменьшение толщины ниобиевых волокон и расстояния между ними, возрастает площадь Cu/Nb-интерфейсов, и, как следствие, сильно растут прочностные свойства. Установлено, что ИПД приводит к формированию пересыщенного твердого раствора ниобия в меди на интерфейсах тонких композитных Cu/Nb проволок [55]. Здесь следует отметить, что ИПД часто приводит к образованию неравновесных соединений или пересыщенных твердых растворов на границах раздела. К примеру, в ходе экструзии композитной Cu/Fe проволоки [48], частицы железа полностью растворяются в меди (в равновесных условиях железо практически нерастворимо в меди [7]).

1.7 Система сплавов Cu-Mg

Согласно фазовой диаграмме (рисунок 1.5), в меди растворяется около 7 ат. % Mg [54]. При температурах 485°C, 552°C и 725°C в этой системе образуются эвтектики на основе интерметаллических соединений CuMg₂ и/или Cu₂Mg. Твердые растворы на основе системы Cu-Mg демонстрируют хороший баланс прочностных и электропроводящих свойств и поэтому в настоящее время рассматриваются как имеющие потенциал для практического использования [8, 9, 10].

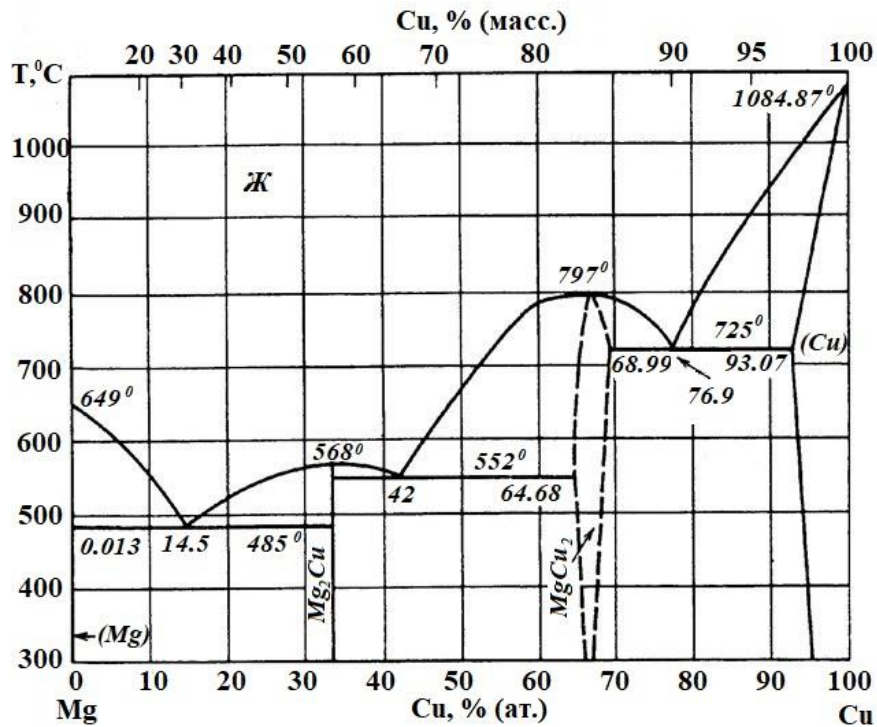


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма системы Cu-Mg [54]

Именно этим объясняется возрастающее в последнее время количество работ, посвященных изучению структуры и свойств сплавов на основе Cu-Mg [8, 9, 30, 56]. В литературе даже появился термин «магниево-медные бронзы» [8]. Физико-механические свойства Cu-Mg-сплавов с большим содержанием магния находятся на уровне известных высокопрочных проводников на основе Cu-Ag и Cu-Be (рисунок 1.6) [9]. Тем не менее, на практике нашли применение только малолегированные сплавы Cu-Mg, содержащие не более 1% Mg. К примеру, из сплавов, содержащих от 0,4 до 0,8 ат. % Mg, изготавливаются провода контактной сети для высокоскоростных железных дорог в Китае и Европе [10, 56, 100]. В то же время, эффект твердорастворного упрочнения реализуется при содержании магния в меди до 4,1 ат. %. При дальнейшем увеличении содержания магния (до 8 ат. %) в медно-магниево-медных сплавах формируется эвтектика, в которой содержится большое количество наночастиц Cu₂Mg-интерметаллида [9]. Сплав Cu-23,1 ат.%Mg содержит до 100% эвтектики, что приводит к резкому увеличению прочности практически без снижения электропроводности [9]. Однако, хрупкость этого

сплава затрудняет его практическое использование. Еще одним отрицательным моментом является пониженная коррозионная стойкость Cu-Mg сплавов по сравнению не только с чистой медью, но и со сплавами на основе алюминия [100, 101].

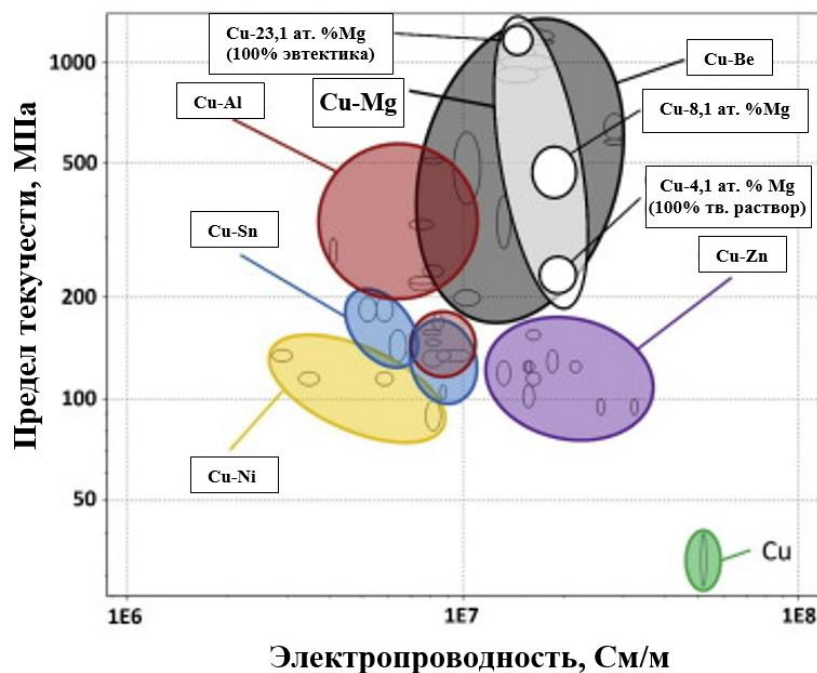


Рисунок 1.6 – Области значений пределов текучести и электропроводности у различных сплавов на основе меди [9]

На основе вышеизложенного возникает идея получить Cu/Mg-композит, в котором наружная медная оболочка будет гарантировать электропроводность и коррозионную стойкость, а Cu-Mg-сердцевина обеспечит прочностные свойства.

1.7.1 Биметаллические Cu/Mg-композиты

В отличие от большого количества исследований структуры и физико-механических сплавов Cu-Mg, в литературе отсутствуют работы, посвященные получению и изучению свойств Cu/Mg-композитов. Вероятно, основная причина,

останавливающая исследователей работать в этом направлении, связана с сомнениями в возможности упрочнения медной матрицы введением в нее значительно менее прочных Mg-волокон. Тем не менее, проведенные в ряде работ исследования диффузионных реакций на интерфейсе биметаллической медно-магниевого пары вскрыли возможные пути упрочнения Cu/Mg-композитов [102-107].

К примеру, твердотельные межфазные реакции в бинарных диффузионных Cu/Mg-парах были изучены при температурах 400, 430 и 460 °С, продолжительность термообработок составляла от 24 до 72 часов [102]. Установлено, что в зависимости от температуры выдержки на границе раздела образуются интерметаллиды Cu_2Mg и CuMg_2 , а их рост контролируется механизмом объемной диффузии. Надежно установлено, что коэффициент диффузии Mg в Cu много выше по сравнению с коэффициентом диффузии меди в магний [102, 103].

Как правило, исследованные ранее медно-магниевые композиты были получены методом литья. К примеру, в работе [104] описаны результаты исследования Cu/Mg биметаллического композита, в котором внутренний медный стержень был залит расплавленным магнием в специальной водоохлаждаемой изложнице. Схема изготовления этого композита показана на рисунке 1.7.

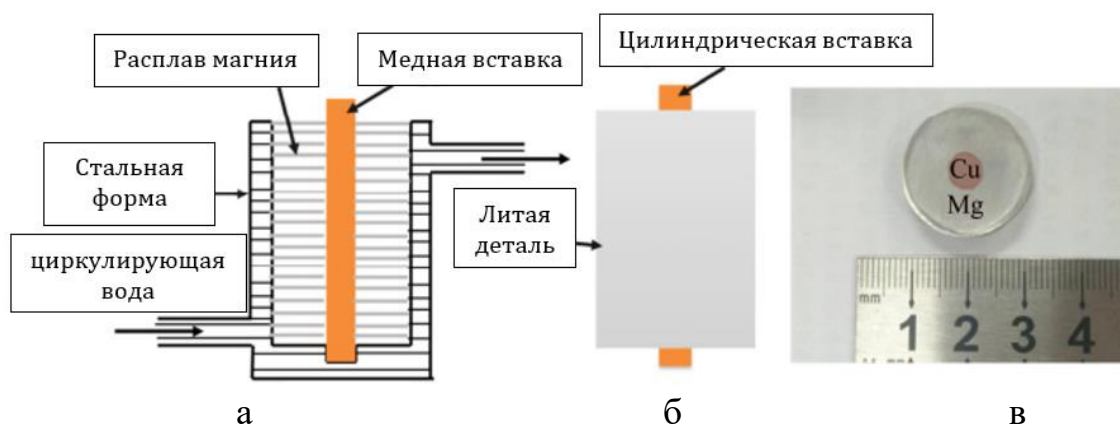


Рисунок 1.7 – Схема изготовления Cu/Mg-композита методом литья (а), внешний вид биметаллической пары (б) и фото поперечного сечения образца (в) [104]

Исследованием установлено, что микротвердость переходного слоя, сформировавшегося на границе раздела, значительно выше, чем твердость основных металлов – меди и магния. На рисунке 1.8а показано, как изменяется твердость при пересечении границы раздела биметаллической Cu/Mg-пары.

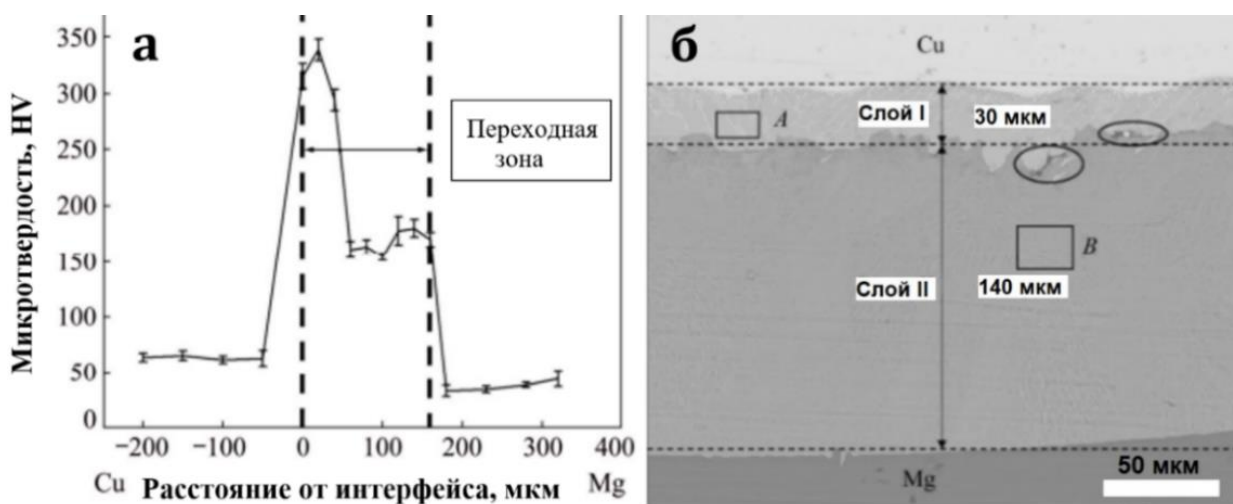


Рисунок 1.8 – Изменение микротвердости (а) и микроструктуры (б) на границе раздела Cu/Mg-пары [104]

Общая ширина переходной зоны составляет 170 мкм. Слои чистых Mg и Cu имеют средние значения твердости 35 HV и 62 HV, соответственно. Представленный на рисунке 1.8б снимок микроструктуры диффузионной пары показывает, что на Cu/Mg-интерфейсе формируются два слоя с повышенной твердостью (обозначены как I и II). Наиболее высокая твердость (310 HV) обусловлена образованием интерметаллида Cu_2Mg в слое I. Слой II является эвтектической фазой $\text{CuMg}_2+(\text{Mg})$, среднее значение его твердости составляет 180 HV.

В работах [105, 106] были исследованы слоистые Cu/Mg-композиты с точки зрения их свойств при поглощении/десорбции водорода. В ходе проведенных исследований выяснилось, что наноструктурированная фаза CuMg_2 демонстрирует повышенную скорость поглощения водорода по сравнению с чистым магнием.

Таким образом, биметаллический Cu/Mg-композит, содержащий на границах раздела CuMg_2 интерметаллическую фазу, имеет потенциал использования в качестве высокоэффективного материала для хранения водорода.

1.7.2 Тройные Cu/Al/Mg-композиты

Авторами работы [108] методом вакуумного горячего прессования и диффузионного спекания был получен и изучен ламинированный тройной Mg/Cu/Al-композит. Структура такого композита показана на рисунке 1.9.

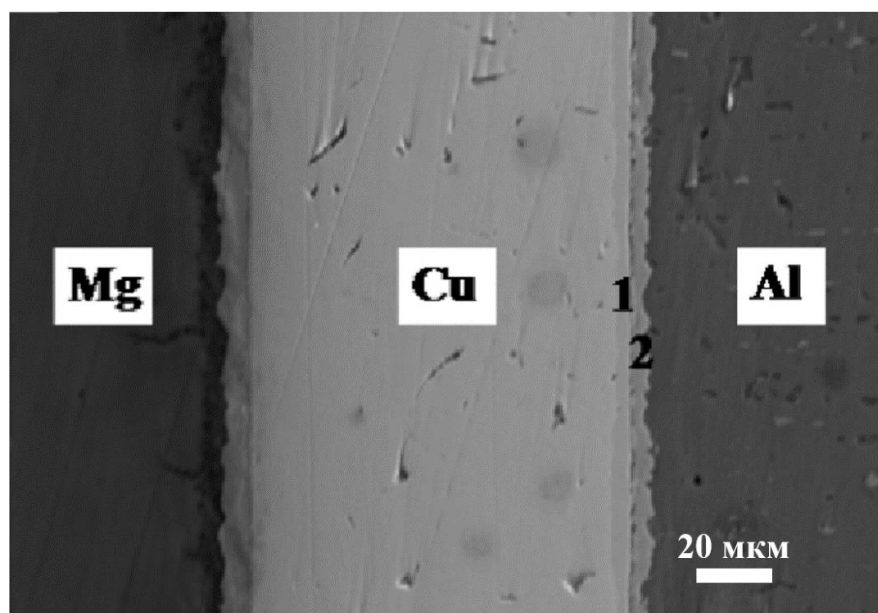


Рисунок 1.9 – Структура ламинированного Mg/Cu/Al-композита [108]

Результаты этого исследования показали, что при температуре 460 °C на границе раздела Cu/Mg образуется CuMg_2 -интерметаллид. Для того, чтобы понять превращения на границе раздела меди и алюминия, необходимо знать фазовую диаграмму этой системы (рисунок 1.10) [7, 109, 110].

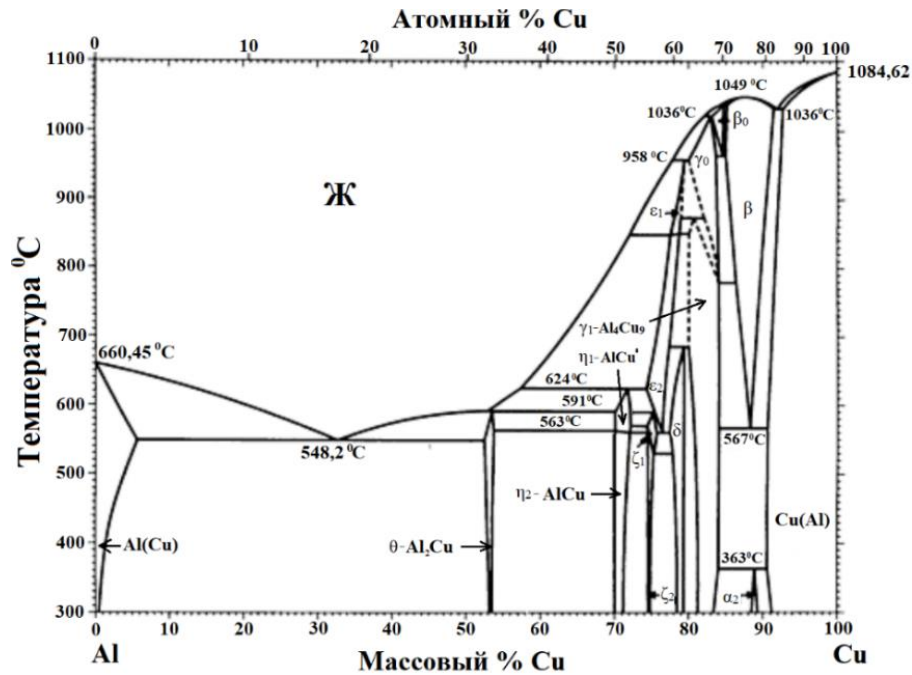


Рисунок 1.10 – Фазовая диаграмма системы Cu-Al [109]

Как хорошо видно на рисунке 1.10, фазовая диаграмма Cu-Al достаточно сложна. Исследованием [108] установлено, что в тройном Al/Cu/Mg-компоните на Cu/Al-границе образуются два вида интерметаллических соединений: Al₄Cu₉ (примыкает к меди и обозначен как 1 на рисунке 1.9), и Al₂Cu (примыкает к Al-слою и обозначен цифрой 2). Вследствие образования интерметаллидов, микротвердость интерфейсов значительно увеличивается. Максимальная микротвердость, составляющая 301 HV, была зафиксирована на Cu/Mg-интерфейсе. Максимальное значение прочности на сдвиг этого композита составляет 13,1 МПа, а его разрушение происходит по границе меди и магния.

Очевидно, что последовательность слоев в тройном композите из алюминия, меди и магния, может быть иной, чем на рисунке 1.9. К примеру, средний слой из алюминия может контактировать с медью и магнием или средний слой из магния может быть окружен медью и алюминием. В обоих случаях возникает еще одна биметаллическая система, которая не была рассмотрена ранее: фазовая диаграмма Al-Mg представлена на рисунке 1.11 [111, 112].

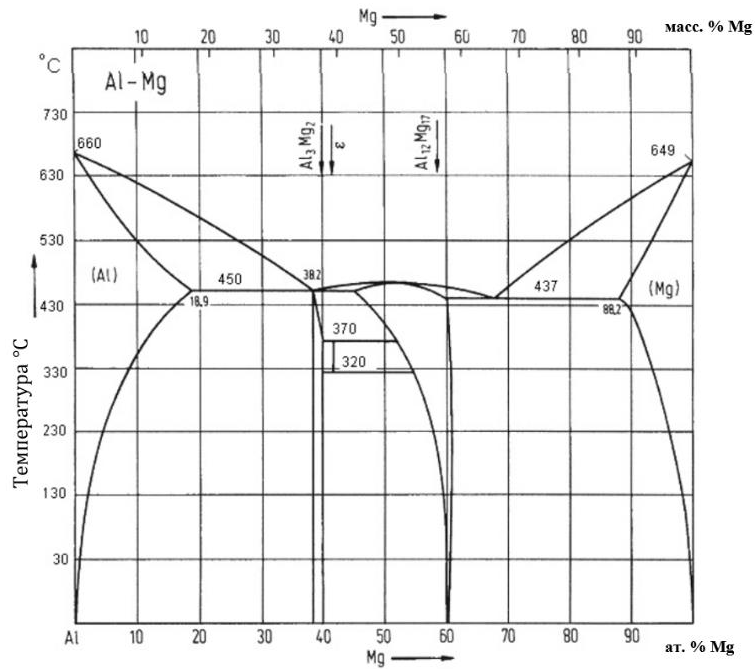


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма системы Al-Mg [111]

Надо отметить, что за последнее время Al/Mg-композиты были исследованы достаточно подробно [98,113-116]. Это вызвано потенциальной возможностью их использования вместо алюминиевых проводников: как известно, сплавы системы Al-Mg имеют повышенные прочностные свойства, и, кроме того, легирование магнием приводит к некоторому снижению плотности.

Как правило, чаще всего исследователи изучают так называемые «ламинированные» композиты, которые составлены из чередующихся слоев тонких пластин разных металлов. К примеру, в работе [113] изучались структура и свойства ламинированных Al/Mg/Al-композитов, полученных путем горячего прессования. Установлено, что механические свойства ламинатов Al/Mg/Al зависят от размера зерна, типа текстуры, а также толщины интерметаллических слоев, формирующихся на границах разделов в ходе изготовления и отжига. Композиты, отожженные при 200 °C в течение 1–4 часов показали наиболее высокие значения предела прочности (от 223 МПа до 240 МПа) и удлинения (от 21% до 26%).

В работе [114] показано, что предел прочности Al/Mg композитного листа, полученного путем прокатки рифленным вальцом, увеличилась до 278 МПа, а

удлинение до 16,9%. Эти значения превышают прочность металлов, использованных для получения этого композита. Достигнутую в ходе исследования высокую прочность авторы [114] связали с измельчением микроструктуры, прочным соединением слоев, усилением текстуры, повышением ударной вязкости, а также низким остаточным напряжением.

Влияние твердотельных реакций между алюминием и магнием на микроструктуру и механические свойства горячепрессованных Al/Mg-композитов было изучено в работе [115]. Эксперименты проводились при температурах 300 и 400 °С. Установлено, что за счет образования интерметаллидов Al_3Mg_2 и $Al_{12}Mg_{17}$ в ходе пластической деформации при 400 °С предел текучести образцов возрастает до 562 МПа. Повышение предела текучести авторы связали с увеличением содержания интерметаллидов, которые выступают в качестве армирующих элементов в этом композите. Этот вывод подтверждается результатами СЭМ-исследования микроструктуры: горячее прессование при 400 °С приводит к получению толстых слоев интерметаллидов на границе раздела (рисунок 1.12).

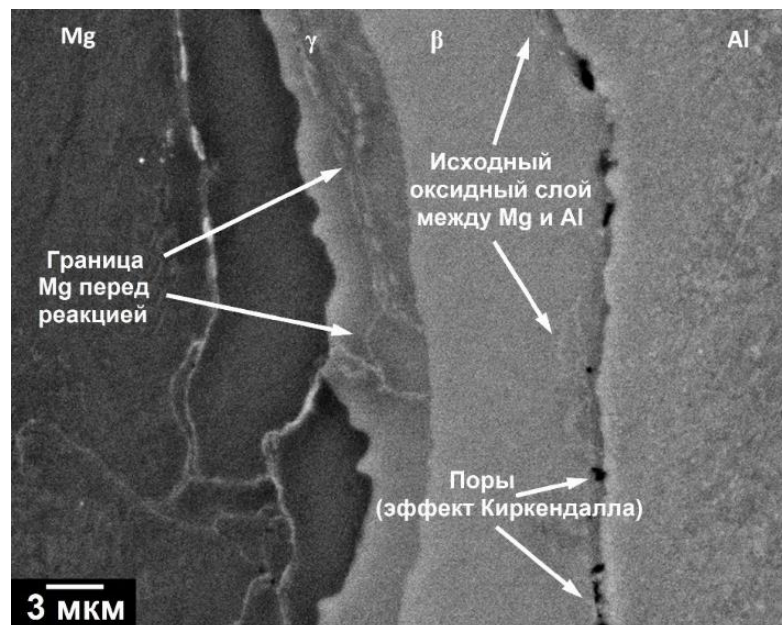


Рисунок 1.12 – СЭМ изображение интерфейса биметаллического Al/Mg-композита после горячего прессования при температуре 400 °С [115]

Установлено, что между магнием и $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, а также между интерметаллидными слоями $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}/\text{Al}_3\text{Mg}_2$ отсутствует пористость. В то же время, на границе алюминия с интерметаллидом Al_3Mg_2 обнаружена кольцевая трещина, возникновение которой связано с эффектом Киркендалла. Это явление объясняется более высокой подвижностью Al-атомов по сравнению с Mg-атомами и встречным движением вакансий по направлению к алюминиевому слою.

В работе [116] с помощью двухпроходной горячей прокатки были изготовлены ламинированные композитные пластины Al/Mg/Al. Первый проход проводился при температуре 200 °С, а второй – при более высоких температурах (300 и 400 °С). После первого прохода горячей прокатки новые фазы на интерфейсах Al/Mg не образуются, а последующий проход при 300 °С (или выше) вызывает образование сплошных слоев интерметаллидов $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и Al_3Mg_2 . При этом слой Al_3Mg_2 является наименее прочным, и при нагрузке в нем образуются и распространяются трещины. Обнаружено, что повторная прокатка при 400 °С приводит к разрушению интерметаллидных слоев, а образовавшиеся в результате этого мелкие интерметаллические частицы внедряются в границу раздела. Авторами работы [116] сделан вывод, что обнаруженный эффект можно использовать для повышения прочности всего композита. Для этого предложено проводить вторую горячую прокатку при более низкой температуре, а также уменьшить продолжительность выдержки, чтобы избежать образования более крупного сплошного интерметаллидного слоя на границе раздела Al/Mg.

В целом, обращает на себя внимание, что биметаллические композиты Cu/Al, и, в особенности, Al/Mg исследованы достаточно подробно. Однако, практически отсутствуют работы в области получения и исследования свойств тройных композитов на основе меди, алюминия и магния. Можно считать, что приведенная выше работа [108] является исключением. При анализе исследованного в этой работе ламинированного Al/Cu/Mg-композита (см. рисунок 1.9) хорошо видно, что в нем формируется два интерфейса: Cu/Mg и Cu/Al. Анализ литературных

источников показывает, что исследователи ранее даже не пытались создать Al/Cu/Mg-композит, внутри которого сформирована смесь из всех трех компонентов. Между тем, это представляет интерес: как известно, система Al-Cu-Mg является основой при создании стареющих сплавов – дюралюминов [6, 31]. Поэтому возникает идея более подробно изучить структуру и свойства тройных Al/Cu/Mg-композитов.

1.8 Постановка задачи исследования

Подводя итог приведенного выше литературного обзора, отметим следующее:

1. Интенсивная пластическая деформация методом гидроэкструзии является отработанной методикой формирования длинномерных композитных проводников и, вероятно, может быть использована для получения Cu/Mg-композитов.

2. Структура и физико-механические свойства Cu/Mg- и Cu/Mg/Al-композитов, содержащих большое количество Mg-волокон в медной или алюминиевой матрице, ранее не были изучены.

3. Упрочнение Cu/Mg-композитов возможно за счет твердотельных реакций на интерфейсах в ходе ИПД, а также за счет выделения на них интерметаллидных частиц и образования эвтектик при отжигах.

4. Эволюция микроструктуры и формирование физико-механических свойств Cu-Al-Mg-композитов в ходе деформации и отжигов практически не исследовано, зависимость свойств тройных композитов от изменения последовательности слоев не анализировалась.

Целью работы является: экспериментально доказать возможность упрочнения медной матрицы путем введения в нее магниевых (или алюминиевых и магниевых) волокон.

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

1. Получить длинномерные прутки Cu/Mg- и Cu/Mg/Al-композитов с различным количеством Mg-волокон в медной или алюминиевой матрице.
2. Выяснить влияние твердотельных реакций, которые протекают на границах разделов в ходе деформации, на микроструктуру и физико-механические свойства композитов.
3. Определить физико-механические свойства полученных Cu/Mg-композитов после различных термообработок и установить их связь с микроструктурой.
4. Выполнить теоретические оценки прочностных свойств и удельного электросопротивления композитных образцов и сопоставить с экспериментальными результатами.
5. Изучить эволюцию микроструктуры на Cu/Mg-, Cu/Al- и Al/Mg-интерфейсах в тройных Cu/Mg/Al-композитах и выбрать последовательность укладки слоев компонентов, оптимальную с точки зрения достижения высоких функциональных свойств.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Получение композитных образцов

Все исследованные в работе композиты были изготовлены методом гидроэкструзии при комнатной температуре на лабораторной установке М-20 (рисунок 2.1), которая имеется в лаборатории прочности ИФМ УрО РАН. Для получения композитов использовались прутки меди марки М0. Заготовки для изготовления магниевых волокон вырезались из слитка магниевых сплава Мг90. В трехкомпонентном композите в качестве алюминиевой матрицы был взят алюминиевый сплав марки АМг2.

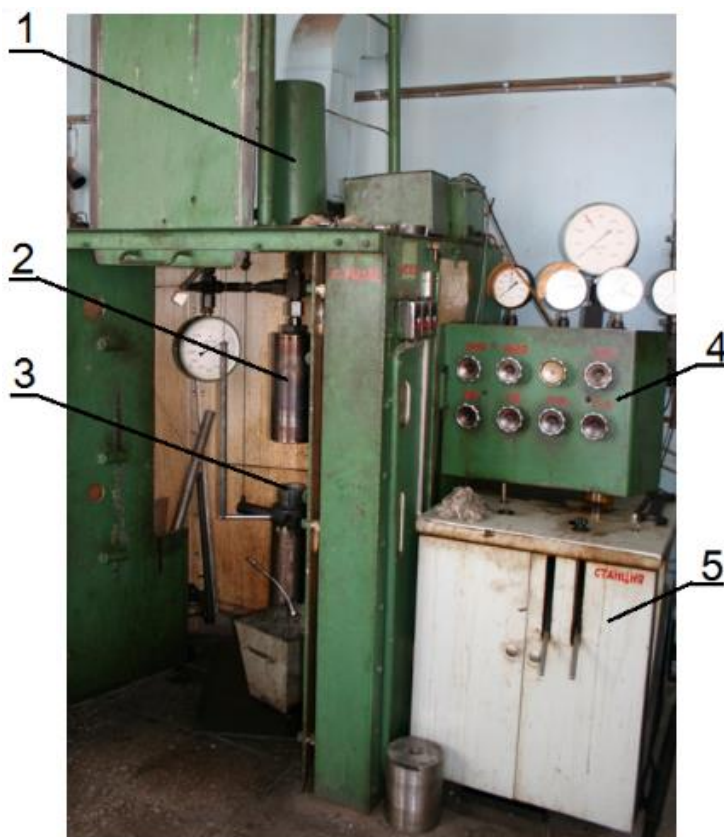


Рисунок 2.1 – Установка для гидроэкструзии М-20: 1– масляный бак; 2 – контейнер; 3 – матрица; 4 – блок управления; 5 – насосная станция

Процесс гидроэкструзии осуществляется следующим образом. Запас масла, без использования которого этот процесс невозможен, находится в баке (1). В ходе подготовительных работ контейнер (2) соединяется с матрицей (3) соответствующего диаметра, в которую плотно вставлена экструдруемая заготовка. По командам блока управления (4) включается насосная станция (5), в результате чего давление масла в контейнере начинает повышаться. Диаметр заготовки всегда меньше диаметра контейнера, т. е. при создании давления заготовка находится в условиях всестороннего сжатия. При достижении определенного давления заготовка начинает деформироваться, истекая из контейнера через матрицу (3) в виде длинного прутка, диаметр которого равен диаметру очка матрицы. Максимальное давление жидкости, развиваемое установкой в процессе гидроэкструзии, составляет 2 ГПа.

В ходе проведенной работы были изготовлены и исследованы несколько бинарных медно-магниевых и тройных медно-алюмо-магниевых композитов. При изготовлении этих композитов использовались разные способы введения волокон в матрицу (для описания таких различий в зарубежных работах используется термин: «архитектура композитов» [117, 118]). Бинарные композиты содержали от 7 до 2730 магниевых волокон. Нами также был получен Cu/Mg-композит, который содержит 160000 Mg-волокон. Однако, этот композит не показал каких-либо интересных свойств, поэтому в данной работе он не рассматривается. Количество магниевых волокон в каждом из исследуемых композитов будет указываться в его обозначении. Например, композит, который содержит 2730 Mg-волокон в Cu-матрице, будет обозначен как Cu/2730Mg.

Трехкомпонентные композиты были двух видов: с внешней алюминиевой или медной матрицей. В Al-матрицу вставлялись прутки Cu/Mg-композита (далее этот композит будем обозначать как Al/Cu/Mg). При формировании тройного композита с Cu-матрицей, в нее вставлялись прутки из Al/Mg-композита (в

соответствии с последовательностью слоев мы будем обозначать этот композит как Cu/Al/Mg).

Поскольку методики получения каждого из исследованных композитов немного отличаются друг от друга, подробная схема всех этапов сборки заготовки и ее экструзии будет приводиться непосредственно перед описанием структуры и свойств соответствующего композита. Только одножильный Cu/1Mg-композит является общим компонентом любого из исследованных композитных образцов. Поэтому на описании процедуры его изготовления следует остановиться более подробно.

Ранее неоднократно было показано [119], что гидроэкструзия магния при комнатной температуре практически невозможна вследствие недостаточной пластичности этого металла. Это также было подтверждено в ходе наших экспериментов (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Разрушение магниевой заготовки в процессе гидроэкструзии при комнатной температуре

Поэтому для проведения исследований возникла необходимость в разработке методики, позволяющей экструдировать магний. Для решения указанной проблемы магниевая заготовка помещалась внутрь медной трубки, и эта биметаллическая сборка подвергалась экструзии при комнатной температуре. Медная оболочка в данном случае препятствует хрупкому разрушению магния, создавая вокруг него поле сжимающих напряжений.

Схематическое изображение получения Cu/1Mg-композита представлено на рисунке 2.3. Пруток из магния диаметром 12 мм плотно вставлялся в медную трубку с наружным диаметром 18 мм. Эта сборка помещалась в рабочий контейнер установки высокого давления для осуществления гидроэкструзии. На первом этапе был получен пруток диаметром 14 мм. Затем гидроэкструзия повторялась, в ходе чего образец последовательно проходил через матрицы диаметром 10 мм, 6 мм и 3 мм.

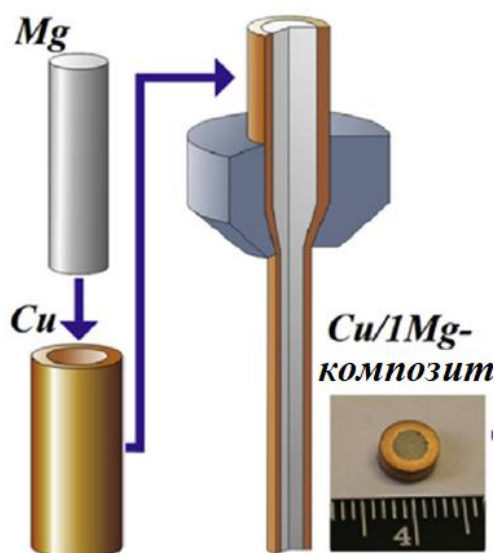


Рисунок 2.3 – Схема, показывающая этапы получения Cu/1Mg-композита: формирование биметаллической сборки и ее гидроэкструзия через матрицу; справа приведена фотография поперечного сечения композитного прутка Ø6 мм

После каждого этапа гидроэкструзии образцы полученных композитов подвергались промежуточным отжигам. Бинарные композиты отжигались в течение 1 часа при 200 °С (температура выбрана на основе результатов работ [102, 103, 107], в которых показано, что ниже 215 °С каких-либо диффузионных реакций на Cu/Mg-интерфейсе не обнаружено). Тройные композиты отжигались при температуре 350 °С 2 часа, что является стандартной термообработкой для сплава AMg2, который в нашем случае являлся базовым.

Для получения проволок, диаметр которых менее 3 мм, использовалось волочение. Именно таким путем были получены проволочные образцы для механических испытаний на растяжение (диаметром 1,5 мм), тонкая проволока диаметром 0,25 мм использовалась для резистометрии (рисунок 2.4).

Очевидно, что в процессе получения композитной проволоки диаметром 0,25 мм из заготовки диаметром 18 мм, материал подвергается значительной пластической деформации. Степень деформации еще более возрастает при изготовлении многожильных композитов. К примеру, получение Cu/2730Mg-композита осуществлялось в несколько этапов: 1) сначала изготавливались прутки диаметром 3 мм из Cu/1Mg-композита с исходным диаметром 18 мм; 2) затем эти прутки использовались для получения Cu/7Mg-композита, при этом из заготовки диаметром 21 мм изготавливалась проволока Ø0,5 мм; 3) 390 отрезков тонкой проволоки из Cu/7Mg-композита загружались в Cu-контейнер Ø21,5 мм, и эта заготовка вновь подвергалась гидроэкструзии и волочению до получения тонких проволок. Очевидно, что подсчет величины деформации магниевых волокон при таком многостадийном воздействии представляет определенные трудности. Используемая нами методика расчета накопленной деформации в исследованных композитах приведена в Приложении А.

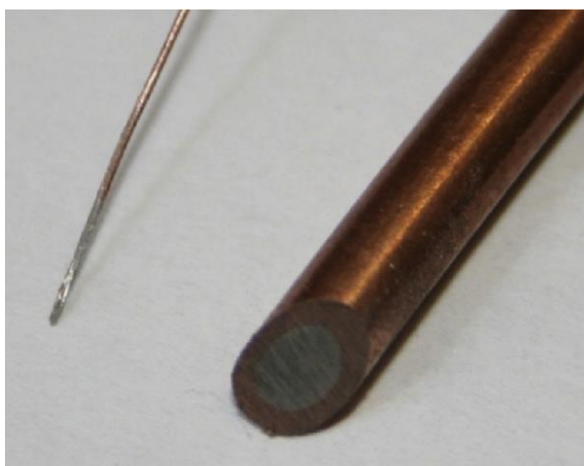


Рисунок 2.4 – Фото образцов Cu/1Mg-композита: экструдированный пруток Ø 3 мм (справа) и полученная волочением тонкая проволока Ø 0,25 мм (слева)

2.2 Используемые методы исследований

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли с использованием дифрактометра Rigaku DMAX 2200. Полная дифрактограмма снималась при скорости 4°/мин, дифрактограммы выделенных участков получали при скорости 1°/мин. CuK α излучение было монохроматизировано графитовым монокристаллом. Параметр решетки образцов определялся с помощью стандартного программного обеспечения дифрактометра, погрешность составляла $\pm 0,00007$ нм.

Для измерения удельного электрического сопротивления образцов (ρ) использовался четырехконтактный метод (величина постоянного тока составляла $I=30$ мА). Для этого использовался специальный кондуктор с набором контактных точек, расстояние между которыми (от 120 мм до 150 мм) было измерено с точностью до 0,1 мм. Диаметр проволоки определяли с погрешностью ± 1 мкм. Удельное электросопротивление вычислялось как среднее значение после пяти измерений между различными парами контактов, абсолютная погрешность составляла $\pm 0,04 \times 10^{-8}$ Ом · м. В работе также строились температурные зависимости электросопротивления. Эти эксперименты проводились при нагреве и охлаждении образцов в вакуумированной ячейке со скоростью 120 °С/час.

Прочностные свойства образцов измеряли с помощью механических испытаний на растяжение с использованием разрывной машины Instron 5982; скорость растяжения составляла 3 мм/мин, длина рабочей части образцов: 30 мм. Для каждого структурного состояния испытанию подвергалось не менее пяти образцов. Для измерения прочностных свойств компонентов композита (отдельно матрицы и волокон) использовалось измерение микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г, делалось не менее десяти уколов. Для анализа изменения микротвердости на границе раздела использовалось наноиндентирование на приборе Nanotest-600, оснащенный трехгранной пирамидкой Берковича.

Изучение микроструктуры образцов в основном проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа QUANTA 200. Также использовалась просвечивающая электронная микроскопия на приборе JEM 200-CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Фольги для электронной микроскопии получали методом электролитической полировки в азотной кислоте HNO_3 . Плотность тока составляла 4 A/cm^2 , катодом служила пластина из платины. В ходе электрополировки электролит охлаждался холодной водой с тем, чтобы поддерживать его температуру не выше $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

В работе также проводилось сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических оценок физико-механических свойств композитов. Для выполнения этих оценок было использовано так называемое «правило смесей» [98]. Основная идея метода заключается в подсчете суммы вкладов каждого из компонентов композита пропорционально его объемной доле. К примеру, для оценки теоретического предела текучести Cu/Mg-композита необходимо знать пределы текучести меди и магния (в соответствующем структурном состоянии). Оценка удельного электросопротивления композитов проводилась с использованием формулы параллельно соединенных проводников, также с учетом объемной доли компонентов [96]. Подробные описания методик расчетов предела текучести и удельного электросопротивления композитов приведены в Приложениях Б и В, соответственно. Отметим, что использованные методики теоретической оценки свойств композитов имеют свои ограничения. Так, поперечные размеры композитных волокон не могут быть меньше определенных предельных значений (приблизительно, несколько сотен нанометров) [98]. Кроме того, предполагается, что в процессе изготовления композитов на их границах разделов не образуются новые фазы.

3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ Cu/Mg-КОМПОЗИТОВ

На первом этапе работы были получены и изучены Cu/7Mg- и Cu/49Mg-композиты. Затем, для понимания роли интерфейсов в формировании физико-механических свойств, количество магниевых волокон в медной матрице было увеличено до 2730.

3.1 Получение и макроструктура многожильных Cu/Mg-композитов

Схема изготовления Cu/7Mg-композита представлена на рисунке 3.1. Также на этом рисунке приведена фотография поперечного сечения прутка композита, полученного в результате гидроэкструзии через матрицу диаметром 6 мм.

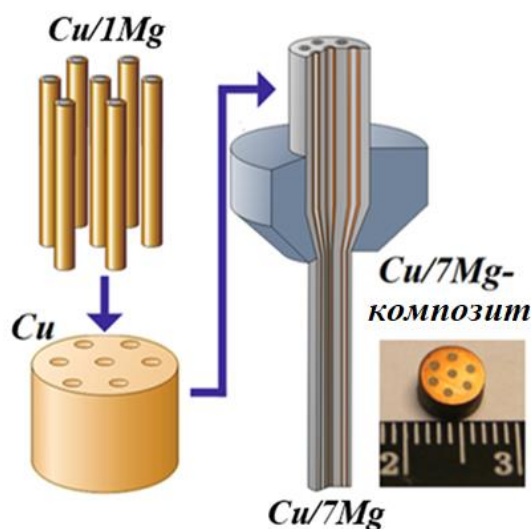


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение процесса получения Cu/7Mg-композита

Для изготовления Cu/7Mg-композита в медном прутке диаметром 18 мм было сделано семь отверстий диаметром 3 мм: 6 отверстий располагались по окружности диаметром 11 мм на одинаковых расстояниях друг от друга, седьмое отверстие

просверливалось в центре медного прутка. В эти отверстия было плотно вставлено семь отрезков Cu/1Mg-композита диаметром 3 мм.

В целом, метод изготовления Cu/7Mg-композита аналогичен тому, что описан выше для Cu/1Mg-композита (рисунок 2.3). Cu/49Mg-композит был получен по схожей схеме, только в 7 отверстий в Cu-матрице вставлялись отрезки прутка Cu/7Mg-композита Ø3 мм. Макроструктуры этих композитов представлены на рисунке 3.2.

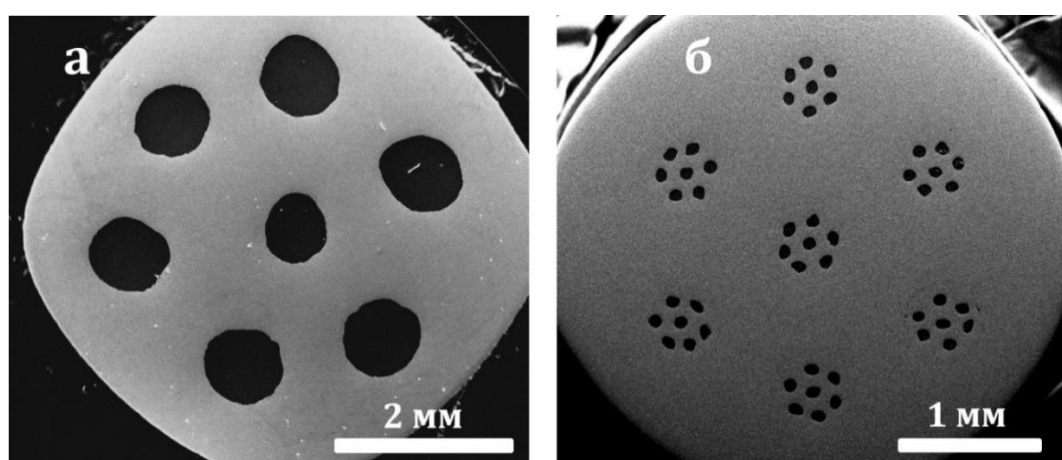


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения поперечных сечений Cu/7Mg-композита (а) и Cu/49Mg-композита (б)

Cu/2730Mg-композит был изготовлен следующим образом (рисунок 3.3). 390 отрезков тонкой проволоки Cu/7Mg-композита, полученные методом волочения до диаметра 0,5 мм, плотно упаковывались в медную трубку с внутренним диаметром 12 мм (наружный диаметр этой трубки составлял 21,5 мм). Гидроэкструзия осуществлялась с использованием матриц диаметрами 16, 10, 6 и 3 мм. При переходе к следующей матрице прутки композита подвергались промежуточным отжигам при 200 °С в течение 1 часа. Экструдированный пруток диаметром 3 мм затем подвергался волочению до получения проволочных образцов диаметрами 1,5 мм и 0,25 мм, которые использовались для механических испытаний и резистометрических измерений, соответственно.

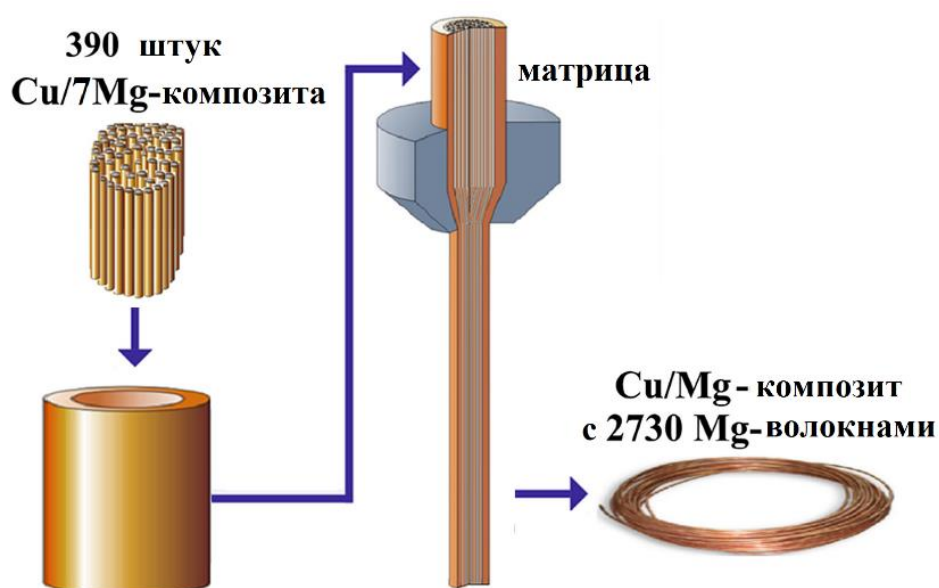


Рисунок 3.3 – Схематическое изображение процесса получения Cu/2730Mg-композита

Макроструктура композита, который содержит 2730 Mg-волокон в Cu-матрице, представлена на рисунке 3.4а. При сравнении структур полученных композитов (рисунки 3.2 и 3.4) видно, что форма поперечного сечения Mg-волокон изменяется от круглой в композитах Cu/7Mg и Cu/49Mg до овальной в Cu/2730Mg-композите. Это вызвано особенностями пластического течения компонентов в ходе изготовления композитов. Деформация прутков Cu/7Mg- и Cu/49Mg-композитов проводилась путем гидроэкструзии, т. е. осуществлялась в условиях всестороннего сжатия. Поэтому Mg-волокна сохранили свою круглую форму. В свою очередь, изготовление Cu/2730Mg-композита предварялось волочением Cu/7Mg-композита до диаметра 0,5 мм. Деформация путем волочения сопровождается тангенциальным течением приповерхностных слоев проволоки. Именно этот процесс привел к искажению формы 6 наружных Mg-волокон с круглой на искривленный эллипс. Однако, центральные области проволоки в процессе волочения находятся в условиях, близких к состоянию всестороннего сжатия. Вследствие этого практически все центральные Mg-волокна сохранили свою круглую форму (рисунок 3.4б).

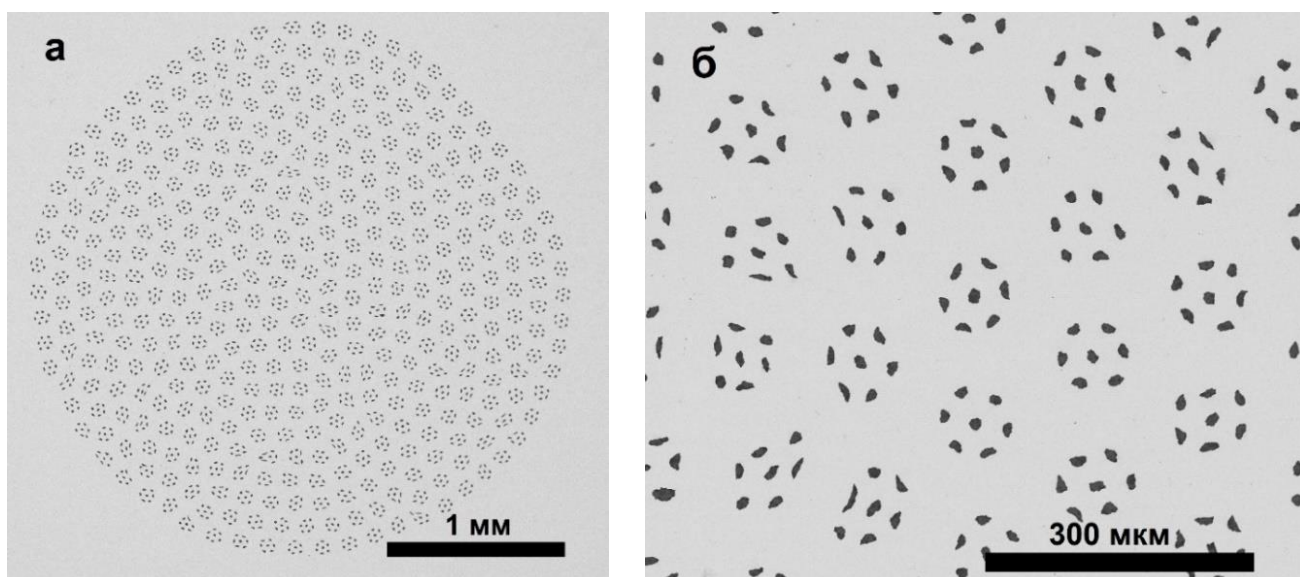


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения структуры экструдированного Cu/2730Mg-композиата диаметром 6 мм: (а) вид поперечного сечения и (б) увеличенное изображение центральной области, показанной на (а)

Очевидно, что от количества и диаметра Mg-волокон в Cu-матрице зависит соотношение компонентов в композите. Эти данные представлены в таблице 3.1. Знание процентного содержания компонентов понадобится нам в дальнейшем для проведения теоретических оценок прочностных свойств и удельного электросопротивления композитов (см. Приложения Б и В).

Таблица 3.1 – Содержание компонентов в исследованных Cu/Mg-композитах

Название композита	Количество Mg-волокон в композите	Содержание компонентов					
		Объемная доля, %		Массовые %		Атомные %	
		Cu	Mg	Cu	Mg	Cu	Mg
Cu/1Mg	1	55,5	44,5	86,4	13,6	70,9	29,1
Cu/7Mg	7	91,4	8,6	98,2	1,8	95,3	4,7
Cu/49Mg	49	98,4	1,6	99,7	0,3	99,2	0,8
Cu/2730Mg	2730	97,9	2,1	99,6	0,4	98,9	1,1

3.2 Физико-механические свойства композитов

В работе экспериментально определялась плотность, механические свойства на растяжение и удельное электросопротивление каждого из полученных композитов. Полученные данные сопоставлялись с результатами теоретических оценок.

3.2.1 Плотность композитов

Для измерения плотности Cu/Mg-композитов использовались прутки диаметром 6 мм различной длины. Экспериментальная плотность определялась путем деления массы на объем образца. Теоретическая плотность рассчитывалась по формуле:

$$\rho^{\text{Cu/Mg}} = V^{\text{Cu}} \times \rho^{\text{Cu}} + V^{\text{Mg}} \times \rho^{\text{Mg}} \quad (2),$$

где V^{Cu} и V^{Mg} – объемные доли меди и магния (должно выполняться условие: $V^{\text{Cu}} + V^{\text{Mg}} = 1$), ρ^{Cu} и ρ^{Mg} – плотности меди и магния. Полученные экспериментальные и расчетные данные сведены в таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Плотности исследованных композитов

	Плотность, г/см ³	
	Эксперимент	Расчет
Cu [1]	8,9	
Mg [52]	1,74	
Cu/1Mg	5,5	5,7
Cu/7Mg	8,1	8,3
Cu/49Mg	8,6	8,5
Cu/2730Mg	8,7	8,6

Согласно полученным результатам, с увеличением количества Mg-волокон плотность композитных прутков повышается. Так, плотность Cu/1Mg-композита составляет 5,5 г/см³, а плотность Cu/2730Mg-композита становится сопоставимой с плотностью чистой меди. В целом, экспериментальные результаты и данные теоретических оценок достаточно близки, а их некоторое отличие может быть вызвано, в том числе, технологическими причинами. Действительно, для проведения расчетов были взяты размеры Cu-контейнера и Mg-волокон в исходном состоянии (т. е. в сборке до гидроэкструзии). Однако в процессе гидроэкструзии было замечено, что медная оболочка деформируется сильнее, чем магний, в результате чего в конце прутка образуется пустой рукав из чистой меди, который периодически удалялся. Таким образом, реальное содержание меди в деформированном образце было несколько меньше, чем в заготовке до гидроэкструзии.

3.2.2 Механические свойства

Результаты механических испытаний экструдированных Cu/Mg-композитов, а также данные теоретических оценок их пределов текучести ($\sigma_{0,2}$) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Пределы текучести экструдированных композитов

Образец	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа ($e \approx 5,0$)	
	Эксперимент	Расчет
Cu [18]	350	-
Mg [119]	97	-
Cu/1Mg	290	237
Cu/7Mg	322	330
Cu/49Mg	386	341
Cu/2730Mg	400	346

Методика теоретической оценки предела текучести подробно описана в конце работы, в Приложении Б. Предел текучести экструдированной меди составляет $\sigma_{0,2}=350$ МПа [18]. Предел текучести деформированного магния составляет $\sigma_{0,2}=97$ МПа [119]. Исходя из этих результатов, предел текучести Cu/1Mg-композита был оценен как $\sigma_{0,2}=237$ МПа, что значительно ниже экспериментальных данных: $\sigma_{0,2}=290$ МПа. Такое сильное расхождение может быть объяснено различием деформационного течения магния с гексагональной плотно упакованной кристаллической решеткой в Cu-матрице с гранцентрированной кристаллической решеткой. Аналогичное явление наблюдали ранее авторы работы [98] при изучении особенностей деформационного поведения биметаллических стержней. Было показано, что экспериментальное значение предела текучести композитного стержня, изготовленного из двух Al-сплавов, хорошо согласуется с теорией, в то время как реальная прочность Al/Mg-композита показала большое отклонение от расчетной величины.

Экспериментальное и теоретическое значения предела текучести композита Cu/7Mg близки (322 МПа и 330 МПа, соответственно). Этот результат легко объясним: механические свойства образцов в основном определяются медной матрицей, поэтому вклад магния незначителен из-за малости его объема в Cu/7Mg-композите. Однако это предположение перестает выполняться при рассмотрении композитов с увеличенным количеством Mg-волокон.

Напомним, что предел текучести деформированного магния в 3,5 раза ниже по сравнению с медью. Этим объясняется повышение прочностных свойств композитов при снижении содержания магния в медной матрице. Поэтому, вне зависимости от количества Mg-волокон трудно ожидать, что предел текучести Cu/Mg-композита может быть выше по сравнению с медью. Однако, полученные на Cu/49Mg-композите результаты механических испытаний противоречат этому утверждению. Действительно, предел текучести этого композита составляет 386

МПа, что превышает предел текучести экструдированной меди (350 МПа). При повышении количества Mg-волокон до 2730 разрыв между теорией и экспериментом еще более увеличивается (на ~15%). Обнаруженное явление представляет как научный, так и практический интерес и требует своего объяснения. Основной причиной отличия эксперимента от теории может являться появление новой, высокопрочной фазы на Cu/Mg-интерфейсах в ходе изготовления композитных образцов.

3.2.3 Электрические свойства

В таблице 3.4 приведены экспериментальные значения электросопротивления деформированных образцов исследованных композитов, здесь же даны соответствующие расчетные данные. Более подробная информация о методике расчета дана в Приложении В.

Таблица 3.4 – Экспериментальные данные и теоретические оценки удельного электросопротивления исследованных Cu/Mg-композитов

Композит	Удельное электросопротивление, ρ , 10^{-8} Ом·м ($\epsilon \approx 8,6$)	
	Эксперимент	Расчет
Cu	1,83	-
Mg	4,83	-
Cu/1Mg	2,35	2,53
Cu/7Mg	2,07	2,08
Cu/49Mg	1,88	1,87
Cu/2730Mg	1,84	1,85

Установлено, что использованный нами технически чистый магний марки Mg90 после деформации гидроэкструзией и волочением ($\epsilon = 8,6$) имеет удельное электросопротивление $\rho = 4,83 \times 10^{-8}$ Ом·м. Деформированная таким же образом

медь имеет электросопротивление: $\rho = 1,83 \times 10^{-8}$ Ом·м. Это позволяет теоретически рассчитать электросопротивление каждого из исследованных композитов. К примеру, удельное электрическое сопротивление деформированного Cu/1Mg-композита было оценено как: $\rho = 2,53 \times 10^{-8}$ Ом·м, увеличенное содержание меди в Cu/7Mg-композите должно уменьшить его электросопротивление до: $\rho = 2,08 \times 10^{-8}$ Ом·м. Содержание меди в Cu/2730 Mg-композите является самым высоким. Поэтому, согласно расчетам, его удельное электрическое сопротивление ($\rho = 1,85 \times 10^{-8}$ Ом·м) должно быть самым низким из всех исследованных образцов.

Теоретические оценки удельного электрического сопротивления были проверены экспериментально (таблица 3.4). В целом, можно сделать вывод, что использованный метод позволяет рассчитать электрическое сопротивление Cu/Mg-композитов с приемлемой точностью. Отметим, что точность проведенных оценок возрастает с увеличением количества меди в композитах. Действительно, только удельное электрическое сопротивление деформированных образцов Cu/1Mg-композита несколько отличается от вычисленных значений. Это вновь может быть вызвано некоторым отличием взятого для вычисления значения объемного соотношения меди и магния от реальной величины. Экспериментальные значения удельного сопротивления Cu/49Mg- и Cu/2730Mg-композитов практически совпадают с данными теоретических оценок.

3.3 Влияние интерфейсов на физико-механические свойства Cu/Mg-композитов

Как показали проведенные эксперименты, при повышении количества магниевых волокон в медной матрице, прочностные свойства композитов начинают существенно превышать прочность чистой меди. В свою очередь, экспериментальное удельное электросопротивление композитов при этом

закономерно падает, практически совпадая с результатами теоретической оценки. Описанная аномалия прочностных свойств обнаружена впервые и требует своего объяснения.

3.3.1 Оценка объемной доли интерфейсов в Cu/Mg-композитах

Как было показано в работах [46, 96, 98], структура и свойства композитов определяются характеристиками составляющих металлов и в значительной степени зависят от поперечных размеров армирующих волокон, а также от площади интерфейсов. Более того, свойства композитов могут сильно изменяться при формировании новой фазы на интерфейсах компонентов. Это вызывает необходимость оценки площади всех интерфейсов в единице объема всех исследованных композитов (далее, для краткости, результат такого расчета будет называться «объемная доля интерфейсов»). В нашем случае объемная доля интерфейса вычислялась как отношение суммы периметров всех магниевых волокон к площади поперечного сечения образца. Результаты расчетов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Диаметр магниевых волокон и объемная доля Cu/Mg-интерфейсов в различных образцах исследованных композитов

Композит	Исходное состояние, Ø18 мм		Образцы для механических испытаний, Ø1,5 мм		Проволока для резистометрии, Ø0,25 мм	
	Диаметр магниевое волокна, мм	Объемная доля Cu/Mg-интерфейса, мм ⁻¹	Диаметр магниевое волокна, мм	Объемная доля Cu/Mg-интерфейса, мм ⁻¹	Диаметр магниевое волокна, мкм	Объемная доля Cu/Mg-интерфейса, мм ⁻¹
Cu/1Mg	12	0,15	1,0	1,78	170	10,87
Cu/7Mg	2	0,17	0,17	2,11	28	12,53
Cu/49Mg	0,33	0,20	0,028	2,44	5	15,67
Cu/2730Mg	0,047	1,13	0,003	14,85	0,5	97,71

Расчеты выполнялись для образцов, имеющих три поперечных сечения: заготовка перед гидроэкструзией (диаметром 18 мм), проволока диаметром 1,5 мм (из которой в дальнейшем нарезались образцы для механических испытаний) и тонкая проволока диаметром 0,25 мм (которая использовалась для резистометрии).

Проведенные расчеты показывают, что площадь границ раздела Cu/Mg возрастает с увеличением количества магниевых волокон. Следует напомнить, что в исследуемых композитах при увеличении количества Mg-волокон объемная доля магния резко уменьшается (таблица 3.1). Cu/2730Mg-композит с минимальным диаметром магниевых волокон имеет наибольшую площадь поверхностей раздела в единице объема. Более того, как следует из таблицы 3.5, площадь поверхностей раздела на единицу объема композита увеличивается почти на два порядка при уменьшении диаметра образца от 18 мм до 0,25 мм. Таким образом, на объемную долю интерфейсов влияет не только количество волокон, но и диаметр композитного образца.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что возникновение на Cu/Mg-интерфейсах высокопрочной фазы может привести к аномальному росту прочностных свойств композитов с большим количеством Mg-волокон.

3.3.2 Изменение микротвердости на Cu/Mg-интерфейсе

Очевидно, что, если в процессе гидроэкструзии на Cu/Mg-интерфейсе образуется высокопрочная фаза, это должно привести к повышению микротвердости вблизи границы раздела. Для проверки этого предположения было проведено наноиндентирование шлифа Cu/49Mg-композита через интерфейс (рисунок 3.5а).

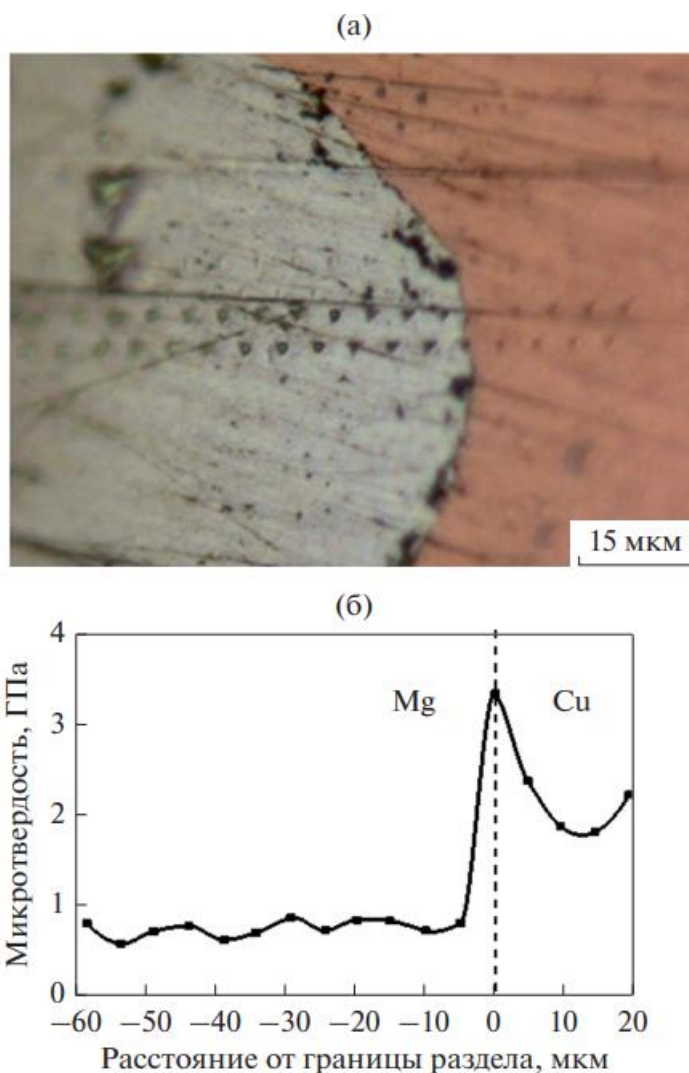


Рисунок 3.5 – Шлиф Cu/49Mg-композита со следами отпечатков от наноиндентора (а) и график изменения микротвердости при пересечении интерфейса (б)

Из графика на рисунке 3.5б следует, что на границе раздела компонентов микротвердость приблизительно в два раза превышает микротвердость наиболее прочной Cu-матрицы. Полученный результат подтверждает предположение о формировании высокопрочной фазы на Cu/Mg-интерфейсе. Для выяснения природы этой фазы было проведено рентгеноструктурное исследование композитов.

3.3.3 Рентгеноструктурный анализ композитов

Рентгеновские дифрактограммы деформированных Cu/Mg-композитов с разным количеством Mg-волокон представлены на рисунке 3.6. Эти спектры были получены из центра образцов, показанных на рисунках 2.3, 3.2 и 3.4.

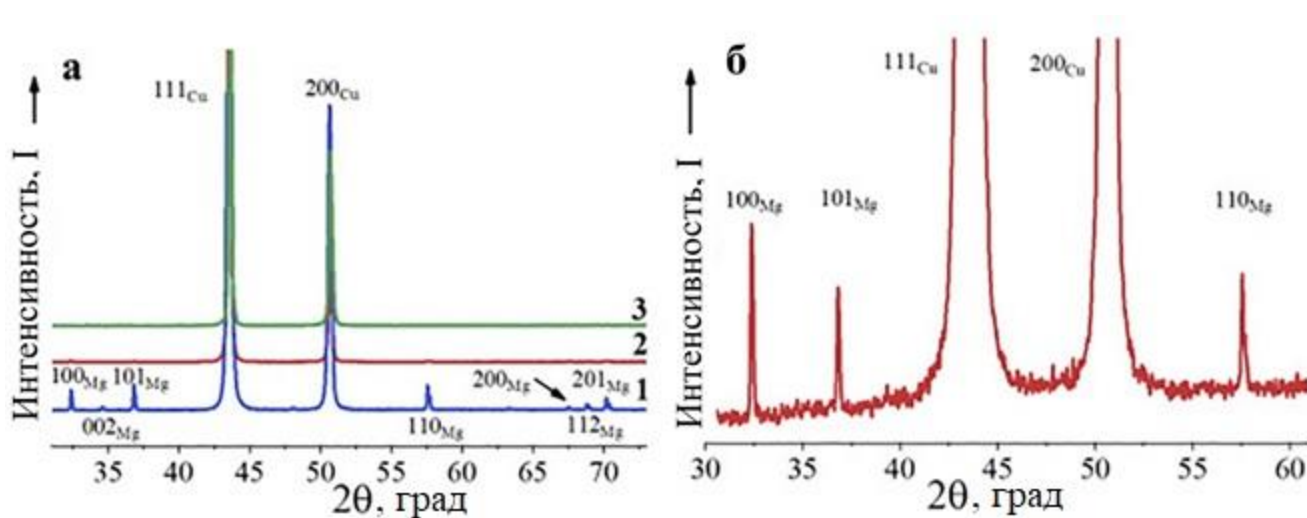


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы композитов \varnothing 6 мм: а) 1 – Cu/1Mg ($\eta=2,2$), 2 – Cu/7Mg ($\eta=5,8$) и 3 – Cu/2730Mg ($\eta=13,7$); б) дифрактограмма Cu/7Mg-композита в интервале углов 2θ от 30 до 60°

Дифрактограмма деформированного Cu/1Mg-композита (величина накопленной деформации составляет: $\eta=2,2$) содержит пики Cu и Mg (спектр 1 на рисунке 3.6а). В свою очередь, на картинах рентгеновских дифракций композитов с 7 и 2730 Mg-волоконками хорошо видны только Cu-пики (спектры 2 и 3 на рисунке 3.10а). Однако на увеличенной дифрактограмме Cu/7Mg-композита (рисунок 3.6б) наблюдается наличие слабых Mg-пикув на фоне очень интенсивных Cu-пикув. Несмотря на то, что в Cu/2730Mg-композите содержится большое количество очень тонких Mg волокон (рисунок 3.4), на соответствующем рентгеновском спектре Mg-пики не выявляются. Это указывает на то, что доля магния в данном случае мала и находится ниже уровня чувствительности прибора (таблица 3.1).

Отметим, что на дифрактограмме Cu/7Mg-композита (рисунок 3.6б) отсутствует Mg-пик (002). Кроме того, на дифрактограмме Cu/1Mg-композита пик (002) также имеет очень низкую интенсивность (спектр 1 на рисунке 3.6а). Отсутствие на рентгенограммах отражений от базисных плоскостей указывает на острую радиальную текстуру в волокнах Mg. Очевидно, что для формирования такого спектра все оси "с" ГПУ-решетки магния должны лежать в плоскости поперечного сечения композитного прутка. Формирование острой радиальной текстуры в экструдированных стержнях из ГПУ-металлов хорошо известно [120, 121].

Исследованием установлено, что с увеличением количества Mg-волокон и уровня накопленной деформации рентгеновские спектры композитов эволюционируют: Cu-пик на них смещается в сторону больших углов. Это хорошо видно на рисунке 3.7, где рентгеновская дифракционная картина чистой меди (спектр 1) наложена на спектры, полученные из центров экструдированных стержней Cu/2730 Mg-композита с разным уровнем деформации.

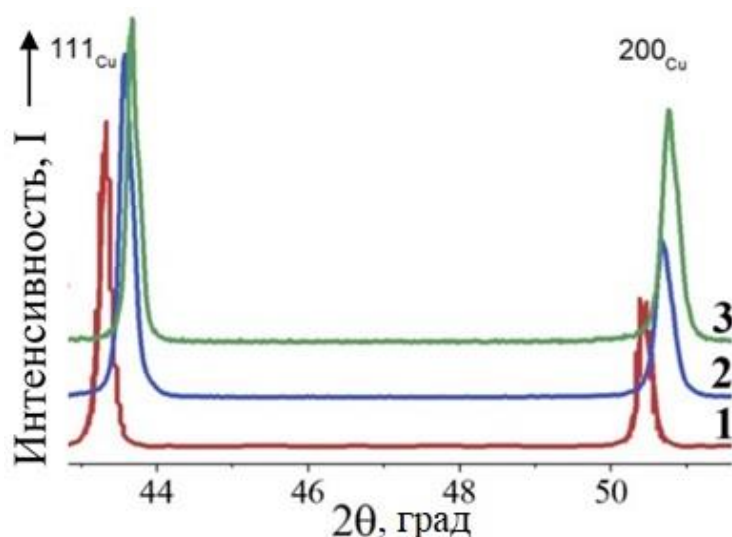


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы меди (спектр 1) и экструдированных Cu/2730 Mg-композитных стержней с различными уровнями деформации ($\eta = 13,7$ для спектра 2 и $\eta = 15,0$ для спектра 3)

Например, спектр 2 на рисунке 3.7 был получен от композитного стержня диаметром 6 мм (накопленная деформация в нем составляет: $\eta = 13,7$). После дополнительной деформации этого стержня до $\varnothing 3$ мм пики еще более смещаются вправо (спектр 3 на рисунке 3.7). Накопленная деформация в этом случае достигает $\eta = 15,0$. Кроме того, на рисунке 3.7 хорошо видно, что ИПД методом гидроэкструзии приводит к уширению рентгеновских пиков вследствие измельчения зерна и искажений решетки. Такие же эффекты были обнаружены ранее [95, 122] при исследовании сильно деформированных проволок микрокомпозита Cu/Nb.

На основе полученных результатов была построена зависимость параметра решетки Cu-матрицы от степени деформации исследуемых Cu/Mg-композитов (рисунок 3.8).

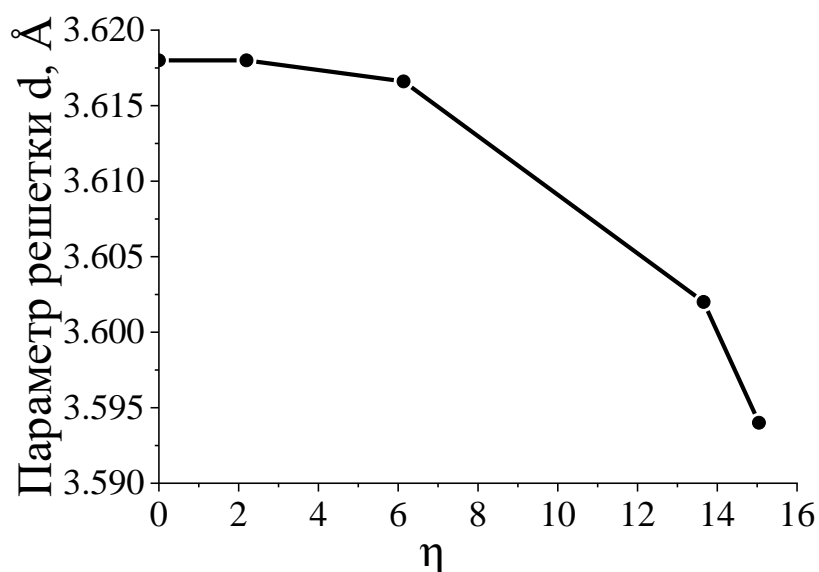


Рисунок 3.8 – Зависимость параметра решетки Cu-матрицы от истинной деформации Cu/Mg-композитов

Хорошо видно, что с увеличением деформации параметр решетки Cu-матрицы уменьшается. Это может быть вызвано деформационно-индуцированным растворением магния в меди, вызванным большими деформациями и сдвиговыми

процессами в ходе гидроэкструзии. Формирование на границах раздела новой фазы, представляющей собой твердый раствор магния в меди, хорошо объясняет обнаруженный нами аномальный рост прочностных свойств с увеличением количества магниевых волокон в Cu/Mg-композитах. В то же время установлено [8, 18, 123], что образование Cu-Mg твердых растворов лишь незначительно повышает электросопротивление. Это хорошо совпадает с нашими результатами по измерению электросопротивления композитов (таблица 3.4).

Известно [54], что при формировании равновесных твердых растворов магния в меди, параметр решетки увеличивается, а не уменьшается как на рисунке 3.8. Было предположено, что в ходе ИПД на Cu/Mg-интерфейсах формируется неравновесный твердый раствор. Очевидно, что отжиг должен перевести материал в состояние равновесия. Поэтому нами были проведены дополнительные эксперименты, которые заключались в выдержке (в течение 1 часа) деформированных ($\eta=13,7$) образцов $\varnothing 6$ мм Cu/2730Mg-композита в интервале температур от 200 до 700°C. Результаты этого эксперимента представлены на рисунке 3.9.

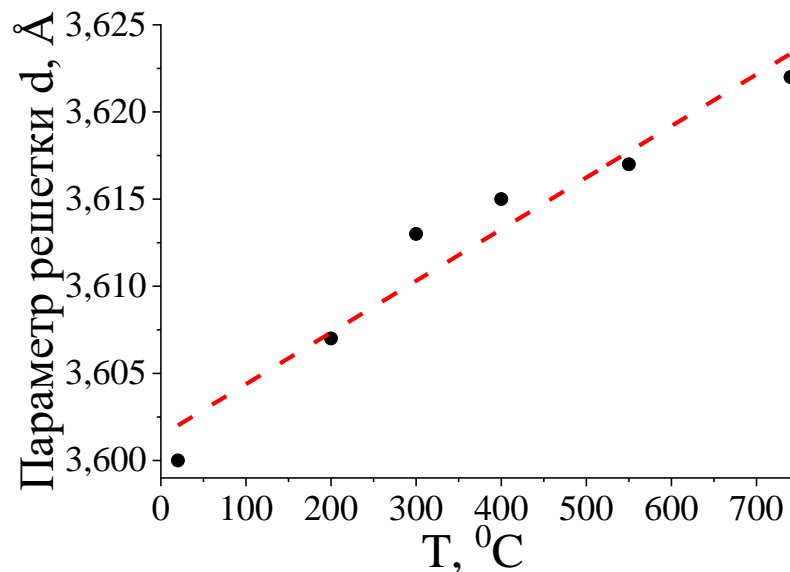


Рисунок 3.9 – Изменение параметра решетки Cu-матрицы после 1 часа отжига исходно деформированного Cu/2730-композита ($\eta=13,7$)

Действительно, в результате отжига параметр кристаллической решетки медной матрицы увеличился. Этот эксперимент подтвердил, что в ходе ИПД методом гидроэкструзии на всех интерфейсах формируется деформационно-индуцированный пересыщенный твердый раствор магния в меди, что приводит к аномальному повышению прочностных свойств сильно деформированных Cu/Mg-композитов.

3.3.4 Результаты ПЭМ-исследования композитов

Для того, чтобы изучить микроструктуру Cu/Mg-композитов и подтвердить образование твердого раствора на интерфейсе, было проведено исследование тонких проволок на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). В качестве объектов исследования были взяты тонкие проволоки диаметром 0,25 мм, изготовленные из композитов Cu/7Mg и Cu/2730Mg.

ПЭМ-изображение микроструктуры деформированного Cu/7Mg-композита показано на рисунке 3.10. Деформация, накопленная в ходе изготовления этой тонкой проволоки, составляет: $\eta=12,5$. Как видно из графика на рисунке 3.8, такой высокий уровень деформации приводит к заметному снижению параметра решетки Cu-матрицы.

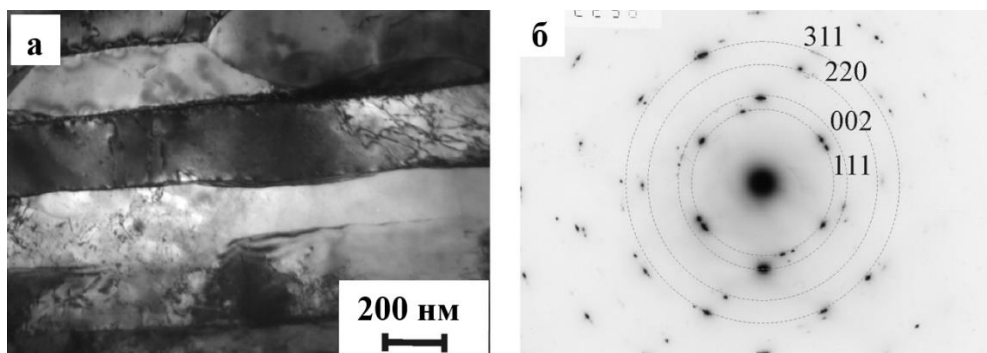


Рисунок 3.10 – Микроструктура деформированной Cu/7Mg-композитной проволоки: (а) – светлопольное изображение; (б) – соответствующая микродифракция

Длинные зерна шириной от 100 до 700 нм хорошо видны на рисунке 3.10а. По результатам анализа МД-картины на рисунке 3.10б можно сделать вывод, что все зерна принадлежат только Cu-матрице. Часть зерен содержит высокую плотность дислокаций, что характерно для материалов, полученных с применением различных методов ИПД [124-126]. Присутствие экстинционных контуров на границах зерен указывает на то, что эти границы находятся в неравновесном состоянии. Другая часть зерен на рисунке 3.10а почти свободная от дислокаций. Из этого результата следует, что в процессе ИПД при комнатной температуре в Cu-матрице активно протекают процессы рекристаллизации.

Все рефлексы на МД, полученных с образцов Cu/7Mg-композита, азимутально вытянуты приблизительно на 3° (рисунок 3.10б). Исследованием не обнаружено присутствия в этом образце какой-либо иной фазы, кроме меди. Более того, не наблюдалось разделения Cu-рефлексов или наличия дополнительных рефлексов. Однако, в соответствии с анализом МД-картин, параметр решетки Cu-матрицы в сильно деформированном Cu/7Mg-композите составляет: $a = 3,528 \text{ \AA}$. Это заметно отличается от параметра решетки меди, который составляет $a = 3,6179 \text{ \AA}$ (см. левую точку на рисунке 3.8). Можно заключить, что в результате ИПД при изготовлении тонкой проволоки Cu/7Mg-композита параметр решетки Cu-матрицы значительно уменьшается. Обнаруженное в результате ПЭМ-исследования снижение параметра решетки хорошо согласуется с РСА-данными на рисунке 3.8. Различие параметров решетки объясняется меньшей точностью метода ПЭМ.

Микроструктура сильно деформированного Cu/2730Mg-композита показана на рисунке 3.11. В длинных зернах Cu-матрицы наблюдается значительный контраст (рисунок 3.11а, в). Этот контраст вызван сильными искажениями решетки и большим количеством дислокаций как внутри, так и на границах зерен. Кроме того, в микроструктуре композита также наблюдаются рекристаллизованные зерна. В ходе проведенного ПЭМ-исследования двух композитов, Mg-волокна в них не наблюдались. В основном это связано с быстрым растворением магния в

электролите в ходе подготовки Cu/Mg-образцов для исследований. Поэтому только в некоторых случаях наблюдались следы магния или включения интерметаллической CuMg_2 фазы (рисунок 3.11 б, г).

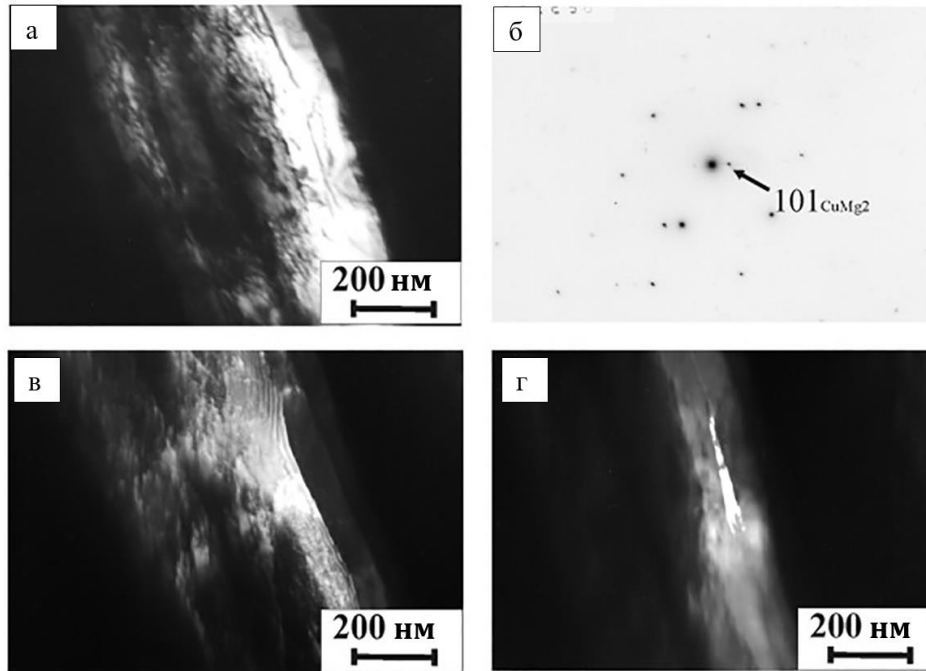


Рисунок 3.11 – Микроструктура сильно деформированной Cu/2730Mg-композитной проволоки $\varnothing 0,25$ мм ($\eta = 15,0$): (а) светлопольное изображение; (б) МД с микроструктуры на (а), стрелка указывает на отражение $\langle 101 \rangle$ от интерметаллидной фазы CuMg_2 ; (в) темнопольное изображение в рефлексе $g = \langle 111 \rangle$ меди; (г) темнопольное изображение в рефлексе $g = \langle 101 \rangle$ интерметаллидной фазы CuMg_2

3.4 Изменение электросопротивления при нагреве деформированных Cu/Mg-композитов

Температурные зависимости удельного электрического сопротивления при нагреве и охлаждении с постоянной скоростью позволяют визуализировать любые структурные или фазовые преобразования, происходящие в образце [18, 127]. Кроме того, изменение удельного электрического сопротивления в ходе

термообработки позволяет судить о термической стабильности микроструктуры и свойств материалов.

На рисунке 3.12 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления Cu/1Mg-композита, полученная при нагреве и охлаждении со скоростью 120 °С/час. Эксперимент был проведен до температуры 700 °С, так как обнаружилось, что при дальнейшем нагреве происходит частичное расплавление сердцевинки образца, что нарушает целостность композита.

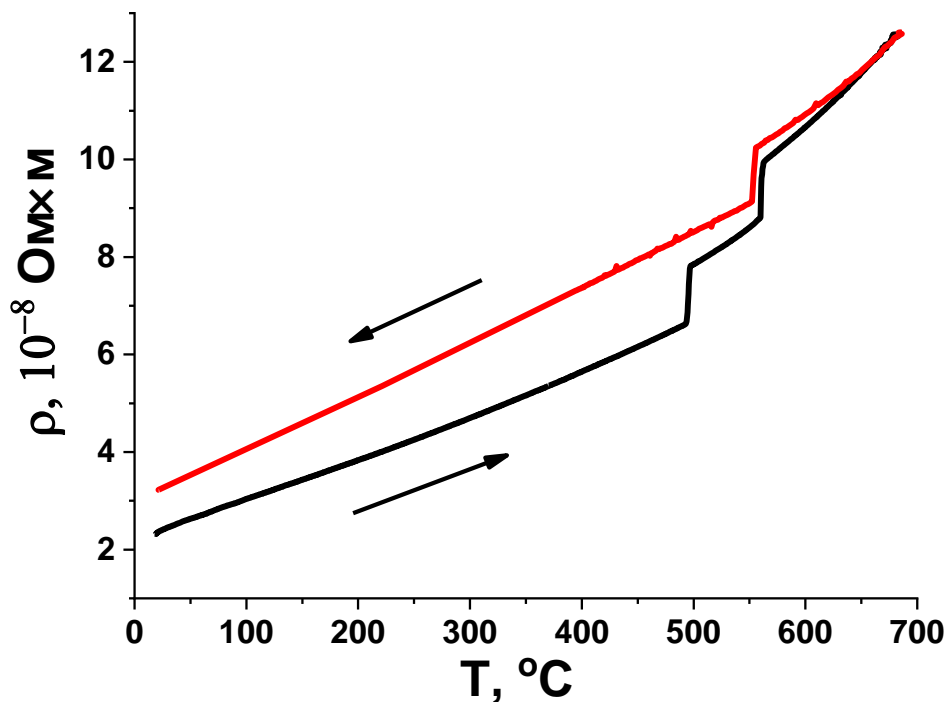


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость удельного электросопротивления деформированного Cu/1Mg-композита при нагреве и охлаждении со скоростью 120 °С/час

При нагреве Cu/1Mg-композита наблюдаются два участка скачкообразного роста электросопротивления при температурах ~490°С и ~565°С. Последнее превращение является обратимым, что подтверждается резким уменьшением электросопротивления при охлаждении ниже 565°С (при этом наблюдается

некоторый температурный гистерезис). При охлаждении каких-либо изменений на температурной зависимости электросопротивления не наблюдается.

Микроструктура, сформировавшаяся на интерфейсе Cu/1Mg-композитного прутка диаметром 6 мм в результате отжига при 500°C в течение 15 минут, показана на рисунке 3.13.

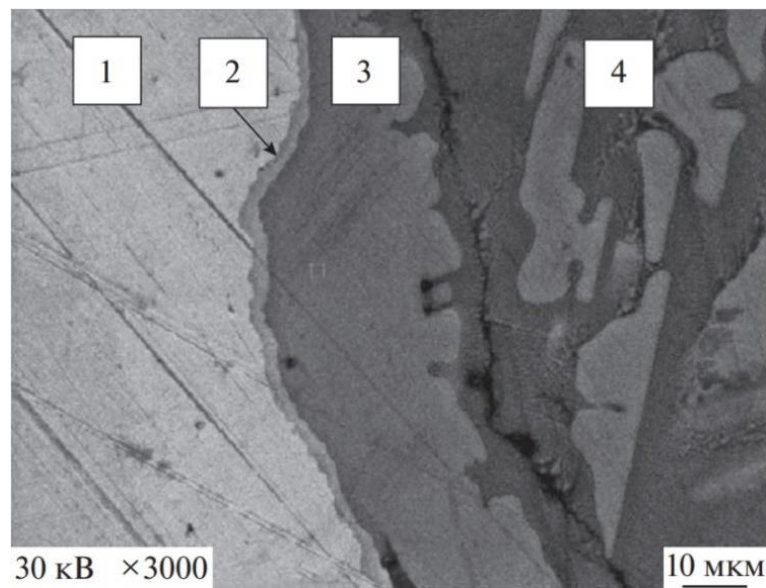


Рисунок 3.13 – Микроструктура поверхности раздела компонентов в Cu/1Mg-композите после отжига при 500°C в течение 15 минут

Согласно полученным результатам, к медной матрице (1) примыкает тонкий слой (2), который имеет состав, близкий к интерметаллиду Cu_2Mg (небольшое отличие от стехиометрии может быть вызвано тем, что в зону анализа попадают соседние области). Следующий, примыкающий к магнию более толстый слой (3) является интерметаллидом CuMg_2 . Вся правая часть структуры на рисунке 3.13 представляет собой эвтектическую смесь, состоящую из твердого раствора на основе магния с пластинчатыми включениями интерметаллида CuMg_2 . Процентное содержание меди и магния в каждом из этих участков представлено в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Содержание магния и меди в разных участках микроструктуры на рисунке 3.13

Участок	Cu		Mg	
	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %
1	100	100	0	0
2	79,36	59,53	20,64	40,47
3	58,59	35,12	41,41	67,88
4	32,08	15,30	67,92	84,70

Согласно [102, 103], скорость диффузии меди в магний значительно выше, чем скорость диффузии магния в медь. Поэтому на Cu/Mg-интерфейсе слой интерметаллида CuMg_2 должен расти значительно быстрее по сравнению с Cu_2Mg . Действительно, слой CuMg_2 значительно толще (рисунок 3.13).

Результаты микроструктурного исследования на рисунке 3.13 позволяют объяснить те изменения, которые наблюдаются на графике температурной зависимости электросопротивления при нагреве Cu/Mg-композита (рисунок 3.12). Как следует из работы [107], в биметаллической паре медь-магний интерметаллидная фаза CuMg_2 начинает формироваться при температурах выше $\sim 215^\circ\text{C}$. Поэтому в ходе резистометрического эксперимента (рисунок 3.12), на границе меди и магния сначала начинает формироваться слой интерметаллида CuMg_2 .

Ранее, в работах [102-105] были подробно исследованы эвтектические превращения и механизмы формирования микроструктур в диффузионной паре Cu/Mg в широком диапазоне температур. При нагреве выше 400°C в диффузионном слое Cu/Mg образуются два интерметаллических соединения, CuMg_2 и Cu_2Mg [103, 105]. При 485°C происходит первая эвтектическая реакция, которая протекает на границе раздела чистого Mg и интерметаллидной фазы CuMg_2 [107]. При дальнейшем нагреве до 552°C реализуется следующая эвтектическая

реакция, она происходит на границе раздела двух интерметаллидных фаз $\text{CuMg}_2/\text{Cu}_2\text{Mg}$ [103, 107].

Таким образом, резкие изменения при $\sim 490^\circ\text{C}$ и $\sim 560^\circ\text{C}$, наблюдаемые на графике температурной зависимости электросопротивления $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композита (рисунок 3.12), в точности соответствуют температурам эвтектических превращений на фазовой диаграмме Cu-Mg (рисунок 1.6). Интересно, что на температурной зависимости электросопротивления не наблюдается каких-либо откликов при $\sim 650^\circ\text{C}$ (температура плавления магния). Можно сделать вывод, что в процессе нагрева до этой температуры весь магний успевает прореагировать с медью и образовать интерметаллидные фазы.

При охлаждении образца $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композита от 700°C до 555°C на Cu/Mg -интерфейсе происходит эвтектический распад расплава с образованием смеси, состоящей из интерметаллидов Cu_2Mg и CuMg_2 . Так как проводимость твердого тела значительно выше по сравнению с расплавом, кристаллизация сопровождается резким снижением электросопротивления (рисунок 3.12). При дальнейшем охлаждении на графике температурной зависимости электросопротивления изменений не наблюдается. Можно сделать вывод, что при охлаждении ниже 555°C никаких структурных превращений в $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композите не происходит.

При сравнении положения левых точек на резистометрической кривой при комнатной температуре (рисунок 3.12) видно, что превращения, произошедшие в деформированном $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композите при нагреве до 700°C и охлаждении, привели к значительному повышению электросопротивления. Известно, что отжиг приводит к снижению дефектности деформированной структуры, что положительно влияет на электропроводность материала. В свою очередь, после проведения эксперимента электросопротивление исходно деформированного ($\epsilon \approx 8,6$) образца $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композита увеличивается практически в полтора раза (рисунок 3.12). Это можно объяснить формированием на Cu/Mg -интерфейсе новых

фаз. Причем, толщина слоев этих фаз достаточно велика (рисунок 3.13). На рисунке 3.13 также можно обратить внимание на трещину, образовавшуюся вдоль медно-магниевого интерфейса. Таким образом проявился эффект Киркендалла, вызванный различием скоростей диффузии атомов магния в медь и наоборот [102, 115]. Аналогичное явление неоднократно наблюдалось в различных диффузионных парах с разной скоростью взаимной диффузии компонентов (в качестве примера см. рисунок 1.13).

На рисунке 3.14 показана температурная зависимость удельного электрического сопротивления, полученная при нагреве (кривая 1) и охлаждении (2) образца сильно деформированного Cu/7Mg-композиата (накопленная деформация составляет: $\eta \approx 12,5$). На этом рисунке также показаны температурные производные изменения электросопротивления от температуры, $d\rho/dT$ (3), которые построены только для стадии нагрева (т. е. они соответствуют кривой 1).

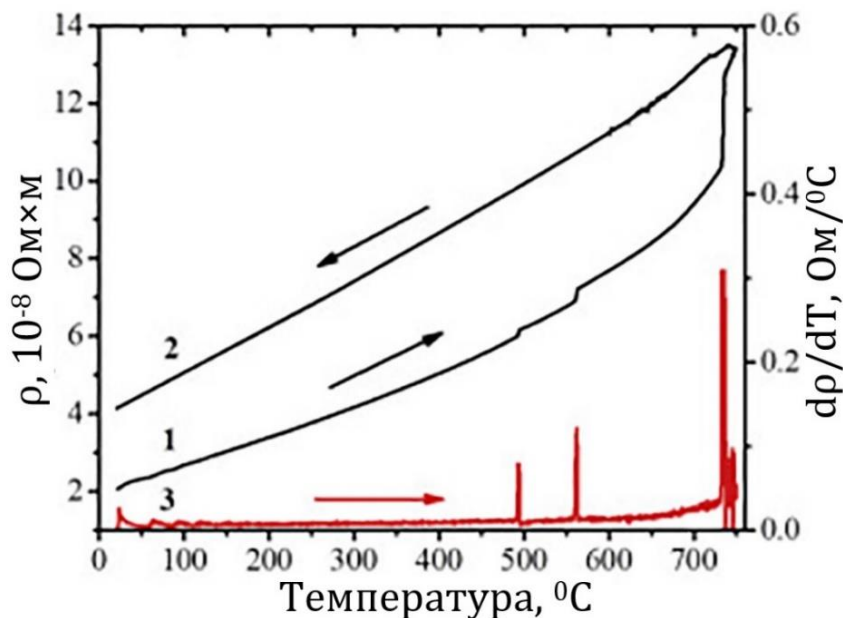


Рисунок 3.14 – Результаты резистометрического исследования сильно деформированного Cu/7Mg-композиата: температурные зависимости удельного электрического сопротивления, полученные при нагреве (1) и охлаждении (2), и производная изменения электросопротивления от температуры при нагреве (3)

Три стадии быстрого роста удельного сопротивления при нагревании композита Cu/7Mg хорошо видны на кривой 1 (рисунок 3.14). Очевидно, что эти изменения являются ответом на какие-то превращения в образце. На графике производной dp/dT (кривая 3) электросопротивления при нагреве наблюдаются три узких пика при $\sim 490^\circ\text{C}$, $\sim 560^\circ\text{C}$ и $\sim 730^\circ\text{C}$. Указанные температуры полностью соответствуют температурам эвтектических превращений на фазовой диаграмме Cu-Mg (рисунок 1.6). По сравнению с графиком температурной зависимости электросопротивления Cu/1Mg-композита, на рисунке 3.14 наблюдается третья ступенька (около 730°C). В соответствии с фазовой диаграммой, при этой температуре на границе интерметаллида Cu_2Mg и Cu-матрицы протекает эвтектическая реакция [54].

Из графика на рисунке 3.14 следует, что структурные преобразования, произошедшие в Cu/7Mg-композите при нагреве, привели к значительному увеличению его удельного электрического сопротивления. Кроме того, небольшое увеличение удельного электрического сопротивления также наблюдается на стадии охлаждения от 750 до 730°C (кривая 2 на рисунке 3.14). Это может быть связано с продолжающимся растворением Cu-матрицы в расплавленной эвтектике. При охлаждении ниже температуры эвтектического распада температурная зависимость удельного электрического сопротивления становится практически линейной. По сравнению с исходным состоянием, после экспериментов по нагреву и охлаждению электрическое сопротивление Cu/7Mg-композита увеличивается почти в два раза: до $4,0 \times 10^{-8}$ Ом·м. Можно предположить, что значительное количество интерметаллических фаз, образовавшихся в ходе этого эксперимента в Cu/7Mg-композите, привело к снижению его электропроводности.

Результаты резистометрического исследования Cu/2730Mg-композита приведены на рисунке 3.15 (накопленная деформация в этом композите максимальна и составляет: $\eta \approx 20$).

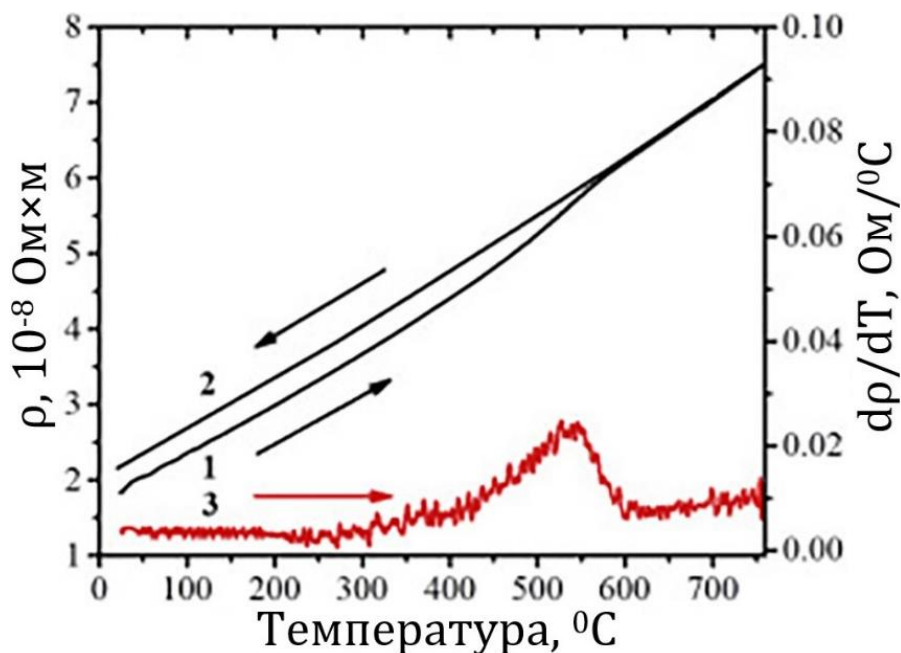


Рисунок 3.15 – Результаты резистометрического исследования деформированного Cu/2730Mg-композита: температурные зависимости удельного электрического сопротивления, полученные при нагреве (1) и охлаждении (2), и производная от температурной зависимости электросопротивления при нагреве (3)

Полученные на рисунке 3.15 зависимости значительно отличаются от приведенных выше графиков для Cu/1Mg- и Cu/7Mg-композитов. К примеру, температурная зависимость удельного электросопротивления, полученная при нагреве Cu/2730Mg-композита (кривая 1 на рисунке 3.15), не имеет резких изменений. Более того, при нагреве до 450 °С эта зависимость практически линейна. При дальнейшем нагреве электрическое сопротивление растет несколько быстрее. Этой области соответствует очень широкий пик на графике $d\rho/dT$, его максимум находится при ~ 530 °С (3). При охлаждении Cu/2730Mg-композита температурная зависимость электросопротивления (2) имеет практически линейный вид. Кроме того, наблюдается очень небольшая разница в значениях удельного сопротивления Cu/2730Mg-композита до и после экспериментов с нагревом-охлаждением. Действительно, после нагрева этого образца до 750°С с последующим охлаждением, его электросопротивление выросло лишь до $\rho=2,10 \times$

10^{-8} Ом·м (напомним, что в исходном, сильно деформированном состоянии электросопротивление этого композита составляет: $\rho=1,85 \times 10^{-8}$ Ом·м).

3.5 Обсуждение результатов, полученных в главе 3

Полученные результаты представляют значительный научный и практический интерес. Например, деформированный Cu/2730Mg-композит с минимальным содержанием магния обладает не только низким электрическим сопротивлением, но и имеет самую высокую прочность среди всех исследованных в нашей работе композитов. Более того, сравнение результатов резистометрии на рисунках 3.14–3.15 позволяет заключить, что механизмы формирования структуры при нагреве Cu/7Mg- и Cu/2730Mg-композитов существенно различаются.

Действительно, обнаруженное изменение параметра решетки Cu-матрицы при деформации композитов может быть связано с постепенным растворением в ней Mg-волокон. Эта особенность характерна для сильно деформированных композитов. Например, растворение Nb в Cu (и наоборот) и связанные с этим изменения параметров их решеток были обнаружены во время деформации Cu/Nb-микрокомпозитов [55]. На основе полученных результатов можно заключить, что образование деформационно-индуцированного твердого раствора на основе Cu происходит на границах раздела Cu и Mg в процессе изготовления композитов. С этой точки зрения представляет интерес изучить изменение параметра решетки Mg при деформации Cu/Mg-композитов. Однако, это невозможно сделать вследствие быстрого исчезновения на рентгенограммах Mg-пиков, что вызвано низким содержанием магния в наших композитах (рисунок 3.6).

Известно [103], что в Cu/Mg-паре диффузия атомов меди в магний происходит быстрее, чем Mg в Cu. Кроме того, в работе [105] показано, что в ламинированных Cu/Mg-композитах интерметаллическая CuMg_2 -фаза может появиться и расти при температурах менее 200 °C. Также наблюдается образование

фазы CuMg_2 на границе раздела Cu/Mg -композитов (рисунок 3.11). Однако, исследованная нами тонкая проволока из Cu/2730 Mg -композита была получена с помощью ИПД при комнатной температуре (гидроэкструзия + волочение). В литературе нет сведений об ускоренной диффузии магния в медь (и наоборот) и образовании интерметаллической фазы CuMg_2 в Cu/Mg -паре в результате ИПД при комнатной температуре.

Мы полагаем, что образование твердого раствора магния в меди на Cu/Mg -интерфейсах является результатом деформационно-индуцированных эффектов, а не обычных диффузионных механизмов на границах раздела. Действительно, как мы уже описывали раньше, во время гидроэкструзии композитов медная оболочка всегда деформировалась чуть быстрее, чем магниевая сердцевина. Это явление можно объяснить различием в механизмах деформации Cu с его ГЦК-структурой и Mg , который имеет ГПУ-решетку. Данное наблюдение позволяет сделать вывод о том, что в процессе изготовления композитов методом гидроэкструзии на Cu/Mg -интерфейсах постоянно осуществляются сдвиговые процессы, которые протекают в условиях больших сжимающих напряжений. Уровень такого деформационного воздействия может быть сопоставим с тем, что реализуется при использовании такого известного метода ИПД, как кручение под высоким давлением (КВД) [38, 128, 129]. Например, накопленная истинная деформация при изготовлении проволоки диаметром 0,25 мм из Cu/2730Mg -композита (такая проволока использовалась для резистометрического исследования: см. рисунок 3.15) составляет $\eta \approx 20,0$. Такие большие сжимающие и сдвиговые деформации, которые испытывает композитный материал в ходе изготовления тонкой проволоки, вполне могут привести к образованию на интерфейсах неравновесных фаз [38, 128, 130].

Определение состава новых фаз и уточнение соотношения этих фаз в различных участках смешанного слоя на границе раздела Cu/Mg требуют проведения специального структурного исследования. Однако, используя результаты проведенных нами температурных измерений электросопротивления,

можно сделать некоторые предположения. Например, твердые растворы на основе меди с различным содержанием растворенных элементов ранее неоднократно исследовались резистометрическими методами [8, 18, 123]. Установлено, что температурная зависимость удельного электрического сопротивления таких сплавов имеет линейный вид [18, 123]. Низкотемпературная часть кривой 1 на рисунке 3.15 также имеет линейную форму. Тем не менее, широкий пик на зависимости dp/dT около $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывает на некие перестройки структуры в этом температурном интервале. Указанная температура совпадает с температурой образования твердого раствора ГЦК-Cu(Mg) из двухфазной структуры (ГЦК-Cu(Mg) + MgCu_2) сплава, который имеет тот же состав, что и Cu/7Mg-композит (см. фазовую диаграмму на рисунке 1.5 и соотношение компонентов в таблице 3.1). Действительно, для получения Cu/2730Mg-композита были использованы тонкие проволоки из Cu/7Mg-композита. Очевидно, в процессе изготовления композита почти все магниевые волокна растворились в медной матрице и образовали твердый раствор, близкий по составу 95,3 Cu-4,7 Mg (ат.%).

По нашему мнению, в тонкой проволоке Cu/2730Mg-композита происходят следующие структурные процессы. В результате ИПД с накопленной истинной деформацией $\eta \approx 20$ в сердцевине этой композитной проволоки образуется пересыщенный твердый раствор на основе Cu. В ходе резистометрического исследования на первой стадии нагрева происходит распад пересыщенного твердого раствора с выделением фазы Cu_2Mg . При дальнейшем нагревании в интервале температур от ~ 450 до $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в этом композите из двухфазной структуры (ГЦК-Cu(Mg) + Cu_2Mg) образуется однофазный твердый раствор ГЦК-Cu(Mg). Поскольку пик на зависимости dp/dT широкий (кривая 3 на рисунке 3.15), очевидно, что в сердцевине этого композита вместо большого количества тонких проволок Cu/7Mg-композита образуются твердые растворы различных составов на основе Cu. В интервале высоких температур при дальнейшем нагреве содержание Mg в сердцевине образца быстро уменьшается из-за его быстрого растворения в

толстостенной Cu-оболочке вследствие ускоренной диффузии. Как результат, температурная зависимость удельного электросопротивления в процессе охлаждения (кривая 2 на рисунке 3.15) имеет линейную форму, характерную для однофазных сплавов [123].

Выдвинутые здесь предположения полностью согласуются с полученными экспериментальными результатами. Действительно, изменение параметра кристаллической решетки во время пластической деформации (рисунок 3.8) указывает на образование твердого раствора на основе Cu в деформированном Cu/2730Mg-композите. Положение широкого пика в зависимости dp/dT (кривая 3 на рисунке 3.15) позволяет приблизительно определить состав этого твердого раствора. Согласно [9], легирование магнием обеспечивает значительное повышение прочности меди за счет твердорастворного упрочнения. Таким образом, образование пересыщенного твердого раствора на основе Cu в сердцевине деформированного композита Cu/2730 Mg позволяет объяснить его высокие механические свойства.

Здесь следует подчеркнуть, что приведенное выше описание структуры сильно деформированного Cu/2730Mg-композита несколько упрощено. К примеру, не было рассмотрено влияние небольшого количества чистого магния, который мы иногда наблюдали при ПЭМ-исследованиях. Также не учтено наличие интерметаллической фазы $CuMg_2$ на границах раздела композитов (рисунок 3.11). Очевидно, что как чистый магний, так и $CuMg_2$ интерметаллическая фаза будут способствовать перестройке микроструктуры и эволюции свойств во время отжига композита Cu/2730Mg. Однако, как следует из результатов резистометрического исследования на рисунке 3.15, этот вклад очень мал.

Остается открытым вопрос о том, почему Cu/2730Mg-композит обладает очень низким электрическим сопротивлением. Поскольку любые растворенные в меди атомы действуют как центры рассеяния электронов, любые твердые растворы (в том числе и магния в меди) демонстрируют плохую электропроводность [8-10].

Например, значительное снижение электропроводности (до 50% IACS) при добавлении в медь 4,1 ат. %Mg было показано в работе [9]. Электропроводность двухфазных сплавов Cu-Mg еще меньше: ~20% IACS.

Как следует из наших рассуждений выше, соотношение компонентов в сердцевине Cu/2730Mg-композита очень близко к составу сплава Cu-4,1 ат.%Mg. Тем не менее, электрическое сопротивление Cu/2730Mg-композита лишь немного отличается от электрического сопротивления меди (таблица 3.4). Основной причиной таких различий является конструкция композита.

На рисунке 3.4а хорошо видно, что Cu/2730Mg-композит имеет толстую оболочку из чистой меди. Именно эта оболочка определяет электрическое сопротивление всего композита. Это следует из формулы вычисления электрического сопротивления параллельных проводников [96], в соответствии с которой основной вклад вносит проводник с наименьшим сопротивлением. Эти предположения подтверждаются результатами нашего резистометрического исследования. Действительно, электрическое сопротивление Cu/2730Mg-композита лишь незначительно увеличивается после эксперимента с нагревом образца до 750 °С и его последующим охлаждением (рисунок 3.15).

Как следует из таблицы 3.1, Cu/2730Mg-композит имеет следующий состав: 98,9 ат.%Cu – 1,1 ат.%Mg. Электрическое сопротивление сплава Cu-Mg с содержанием магния около 1,1 ат. % составляет $\rho = 2,2 \times 10^{-8}$ Ом·м [8], что очень близко к электрическому сопротивлению образца Cu/2730Mg-композита после нагрева и охлаждения на рисунке 3.15. Следовательно, практически полное растворение магния в Cu-оболочке при высокой температуре приводит к превращению Cu/2730Mg-композита в однофазный твердый раствор. Однако еще раз отметим, что электрическое сопротивление деформированного Cu/2730Mg-композита (т. е. в начале этого эксперимента) ниже, чем у сплава Cu-Mg того же состава.

В ходе этого исследования наблюдалось необычное явление: растворение магния в Cu-матрице привело к уменьшению параметра решетки меди (рисунок 3.8 и 3.10). Растворение магния в ходе ИПД было подтверждено нами экспериментально с использованием двух экспериментальных методик (РСА и ПЭМ). К примеру, мы наблюдали постепенное исчезновение Mg-пиков в ходе ИПД Cu/Mg-композитов (рисунок 3.6). Температурная зависимость удельного электрического сопротивления при нагреве композита Cu/2730 Mg имеет линейную форму до ≈ 450 °C (рисунок 3.15), что характерно для однофазных сплавов [123]. Все эти результаты хорошо согласуются с нашим предположением о растворении Mg-волокон в Cu-матрице при деформации Cu/Mg-композитов. Однако известно, что параметр решетки Cu увеличивается при легировании магнием [54], что противоречит нашим данным.

Основная причина наблюдаемых расхождений заключается в том, что авторы работы [54] изучали структуру твердых растворов Cu–Mg, находящихся в равновесном состоянии. В свою очередь, структурное состояние твердого раствора на основе Cu, образующегося в наших сильно деформированных Cu/Mg-композитах, является крайне неравновесным. Образование ряда метастабильных фаз Cu–Mg также было отмечено в работе [54]. Можно предположить, что в условиях ИПД эволюция микроструктуры на границе Cu/Mg-раздела довольно сложна и, возможно, протекает с образованием неравновесных и/или метастабильных фаз. Чтобы понять природу обнаруженного явления, требуется проведение отдельного подробного исследования образцов Cu/Mg-композитов, отожженных при разных температурах. Однако в представленной работе мы рассматривали только деформированные композитные стержни и проволоки.

Таким образом, гипотеза о формировании неравновесного твердого раствора на основе Cu довольно хорошо объясняет сочетание аномально высокой прочности и низкого удельного электрического сопротивления, полученных в сильно деформированных образцах Cu/Mg-композитов. В заключение отметим, что с

точки зрения сочетания механических и электрических свойств деформированный Cu/2730Mg-композит является вполне конкурентоспособным по сравнению с ультрамелкозернистыми сплавами Cu-Mg, изготовленными Conform-методом [10].

Выводы к главе 3

1. Полученные методом гидроэкструзии образцы Cu/Mg-композитов с большим количеством Mg-волокон в медной матрице имеют аномально высокие прочностные свойства, их электросопротивление находится на уровне чистой меди.

2. ИПД при изготовлении композитов приводит к деформационно-индуцированному формированию на Cu/Mg-интерфейсах неравновесного твердого раствора магния в меди, что значительно повышает прочностные свойства образцов.

3. Теоретические оценки физико-механических свойств Cu/Mg-композитов, проведенные с использованием «правила смесей», достаточно хорошо совпадают с экспериментальными результатами только при значительном превышении объемной доли одного из компонентов и при отсутствии новых фаз на границе раздела.

Основные результаты, изложенные в данной главе диссертации, опубликованы в работах [A1-A8].

4 ВЛИЯНИЕ ОТЖИГОВ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cu/Mg-КОМПОЗИТОВ

Хорошо известно, что термическая обработка вызывает изменения микроструктуры компонентов композитов и приводит к возникновению новых фаз на их границе раздела [102, 103]. Очевидно, что все эти процессы могут влиять на физико-механические свойства. Более того, как следует из фазовой диаграммы Cu-Mg, в ходе отжига в этой системе формируются интерметаллидные фазы Cu_2Mg и/или CuMg_2 [54]. Выделение этих интерметаллидов на интерфейсах также может привести к значительному изменению свойств Cu/Mg-композитов.

4.1 Структура и физико-механические свойства деформированных КОМПОЗИТОВ

Для проведения исследований были взяты композиты с различным количеством магниевых волокон в медной матрице: Cu/1Mg и Cu/400Mg. Композит Cu/400Mg был изготовлен следующим образом: 400 отрезков деформированной проволоки Cu/1Mg-композита диаметром $\varnothing 0,5$ мм помещали в медный контейнер с наружным диаметром 21,5 мм и внутренним диаметром 12,0 мм и последовательно подвергали гидроэкструзии через матрицы $\varnothing 14$ мм, $\varnothing 10$ мм, $\varnothing 6$ мм и $\varnothing 3$ мм. В целом, подход к изготовлению этого композита был аналогичен тому, что использовался при получении Cu/2730Mg-композита (рисунок 3.3).

На рисунке 4.1 показаны снимки поперечных сечений экструдированных Cu/1Mg- и Cu/400Mg-композитных прутков диаметром 6 мм. Здесь же показаны средние значения микротвердости Cu-матрицы и Mg-волокон. Измерения показывают, что в обоих композитах значения микротвердости компонентов почти одинаковы. При этом, микротвердость меди примерно в 3 раза выше по сравнению

с микротвердостью Mg-волокон (например, в Cu/1Mg-композите они составляют 130 HV и 45 HV, соответственно).

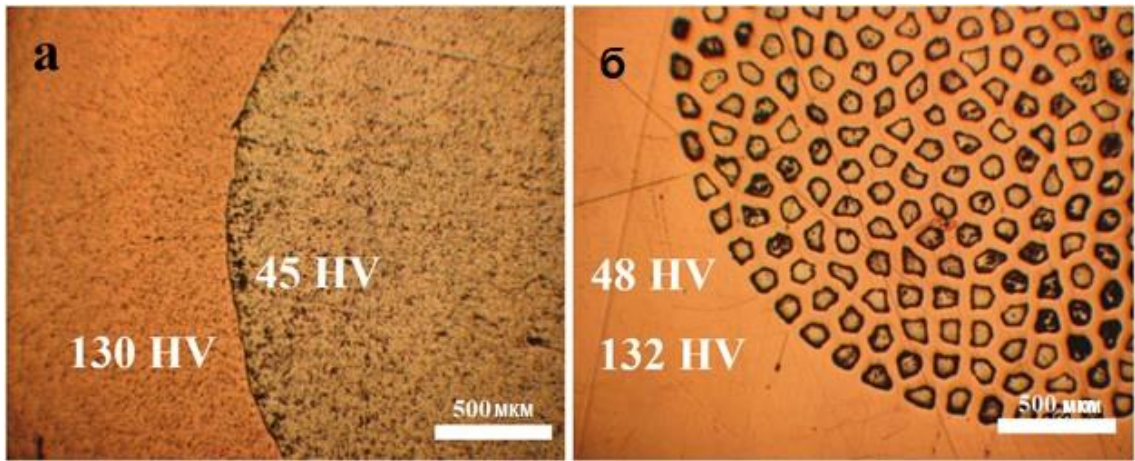


Рисунок 4.1 – Оптические снимки поперечных сечений экструдированных прутков Ø6 мм: а – Cu/1Mg-композита; б – Cu/400Mg-композита

Рентгеновские спектры обоих композитов содержат только пики Cu и пики Mg (рисунок 4.2). Это указывает на отсутствие новых, деформационно-индуцированных фаз, которые могли возникнуть на интерфейсах композитов в процессе их изготовления.

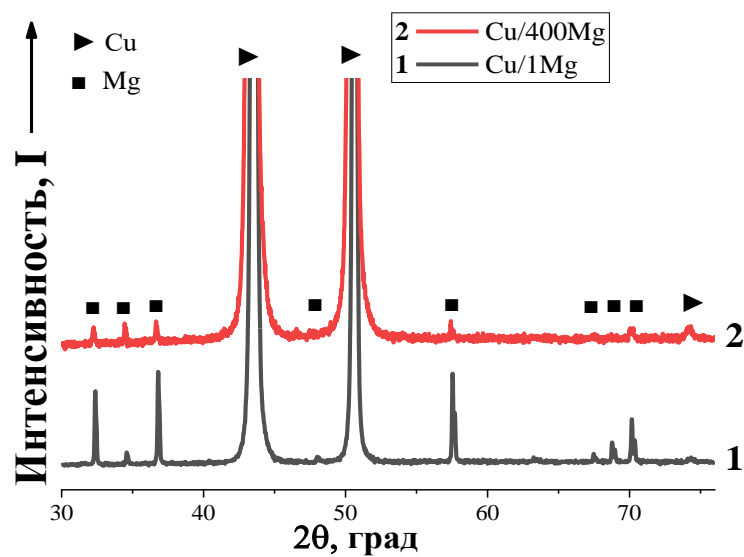


Рисунок 4.2 – Рентгеновские дифрактограммы экструдированных прутков Cu/1Mg-композита (спектр 1) и Cu/400Mg-композита (2)

Объемные доли меди и магния в исследуемых композитах были оценены с использованием размеров поперечных сечений медной матрицы и магниевых волокон в исходной заготовке (таблица 4.1). На основе полученных результатов было вычислено содержание компонентов в массовых и атомных процентах в Cu/400Mg-композите (аналогичные данные для Cu/1Mg-композита приведены здесь для сравнения и повторяют таблицу 3.1).

Таблица 4.1 – Соотношение меди и магния в исследованных композитах

Композит	Содержание компонентов					
	Объемная доля, %		Массовые %		Атомные %	
	Cu	Mg	Cu	Mg	Cu	Mg
Cu/1Mg	55,5	44,5	86,4	13,6	70,9	29,1
Cu/400Mg	89,1	10,6	97,7	2,3	94,3	5,7

Как следует из таблицы 4.1, увеличение количества магниевых волокон от 1 до 400 сопровождается значительным уменьшением диаметра волокон, что приводит к снижению содержания магния от 29,1 до 5,7 ат. %.

Физико-механические свойства композитов представлены в таблице 4.2. Плотность Cu/400Mg-композита составляет 8,2 г/см³, что лишь немного ниже по сравнению с чистой медью. Электросопротивление Cu/400Mg-композита достаточно низкое и составляет: $\rho = 1,95 \times 10^{-8}$ Ом·м, что объясняется большим содержанием в нем меди.

Таблица 4.2 – Физико-механические свойства Cu/Mg-композитов

Композит	Плотность, г/см ³	Удельное электросопротивление, ρ , 10 ⁻⁸ Ом·м
Cu/1Mg	5,5	2,35
Cu/400Mg	8,2	1,95

Как известно, образование Cu_2Mg и CuMg_2 интерметаллидных фаз на Cu/Mg -интерфейсе контролируется объемной диффузией, поэтому объем новых фаз зависит от площади интерфейсов в композите. В таблице 4.3 показаны результаты вычислений площади Cu/Mg -интерфейсов, сделанных для прутков диаметром 6 мм. При выполнении этих оценок считалось, что форма поперечного сечения всех Mg -волокон является круглой.

Таблица 4.3 – Объемная доля Cu/Mg -интерфейсов в единице объема экструдированных композитных прутков

Композит	Диаметр образца, мм	Размер Mg -волокон, мм	Объемная доля Cu/Mg -интерфейсов, мм^{-1}
Cu/1Mg	6	4	0,44
Cu/400Mg	6	0,11	4,94

Вычисления показывают, что с увеличением в композитах количества Mg -волокон от 1 до 400, объемная доля Cu/Mg -интерфейсов в них возрастает приблизительно на порядок. Очевидно, что при отжигах это должно привести к значительному ускорению формирования новых фаз в Cu/400Mg -композите по сравнению с Cu/1Mg -композитом.

4.2 Температурная зависимость удельного электрического сопротивления деформированного Cu/400Mg -композита

Как было показано выше, формирование эвтектик и образование интерметаллических фаз при нагреве Cu/Mg -композитов вызывают резкий рост электросопротивления и поэтому легко выявляются на температурных зависимостях электросопротивления (рисунки 3.12, 3.14 и 3.15). На рисунке 4.3 показана температурная зависимость электросопротивления, полученная при нагреве и охлаждении Cu/400Mg -композита (кривая 2). Здесь же для сравнения

приведена аналогичная зависимость (1), полученная для Cu/1Mg-композита (ее подробное описание дано выше, при обсуждении рисунка 3.12). При нагреве на температурной зависимости Cu/1Mg-композита четко наблюдаются две области резкого роста электросопротивления при температурах ~ 490 °C и ~ 565 °C. Эти температуры полностью соответствуют температурам эвтектических превращений на фазовой диаграмме Cu-Mg [54].

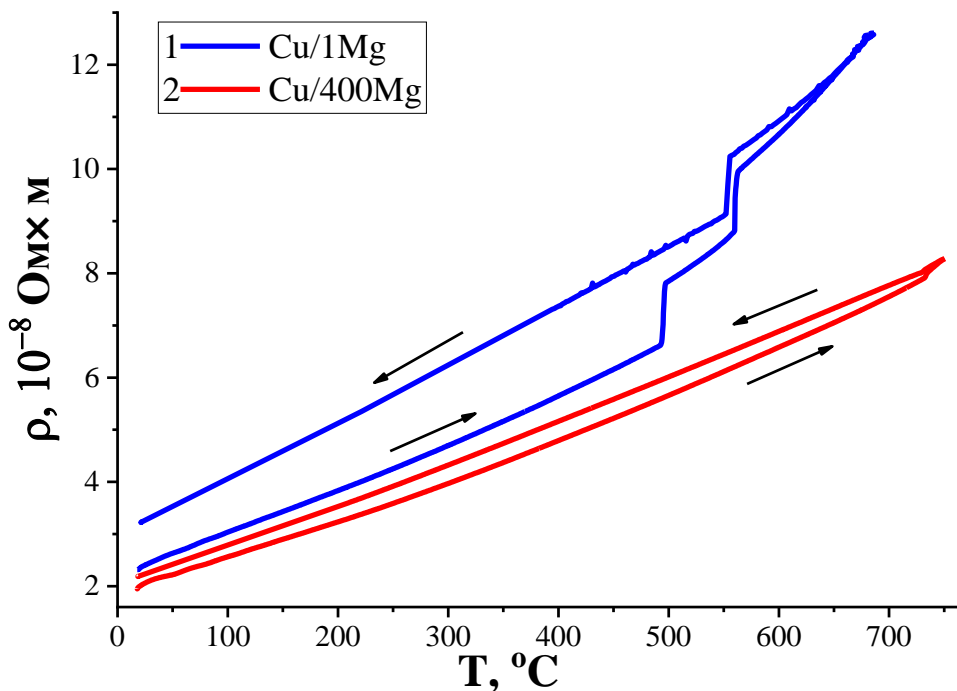


Рисунок 4.3 – Температурные зависимости электросопротивления, полученные при нагреве и охлаждении деформированных тонких проволок Cu/1Mg-композита (1) и Cu/400Mg-композита (2)

Можно обратить внимание на тот факт, что правая часть температурной зависимости электросопротивления Cu/1Mg-композита стремится к параболической форме. Как правило, это показывает, что материал приближается к температуре плавления. В соответствии с фазовой диаграммой [54], температура плавления этого композита составляет ~ 725 °C. Поэтому мы не нагревали образец Cu/1Mg-композита выше 700 °C.

По сравнению с Cu/1Mg-композитом, температурная зависимость электросопротивления, полученная при нагреве и охлаждении Cu/400Mg-композита, выглядит совершенно иначе. К примеру, при нагреве Cu/400Mg-композита на температурной зависимости наблюдается только одна небольшая ступенька вблизи 730 °С. В соответствии с фазовой диаграммой системы Cu-Mg, этой температуре соответствует эвтектическая реакция между Cu_2Mg интерметаллической фазой и твердым раствором на основе меди. Очевидно, в ходе нагрева тонкие Mg-волокна постепенно реагировали с медной матрицей, что привело к образованию интерметаллида Cu_2Mg . В целом, такое различие внешнего вида графиков на рисунке 4.3 можно объяснить большой разницей в соотношении компонентов и площадей интерфейсов этих двух композитов. Заметим, что после нагрева до 750 °С и охлаждения до комнатной температуры электросопротивление Cu/400Mg-композита практически не изменилось. С точки зрения создания высокопрочных проводников электрического тока, этот результат может представлять практический интерес.

4.3 Изменение микротвердости и фазового состава при нагреве Cu/Mg-композитов

Как было показано выше, деформация Cu/Mg-композитов приводит к их упрочнению за счет образования на интерфейсах неравновесного твердого раствора. Применение отжига может привести к еще большему упрочнению. Действительно, ранее было показано [102, 103], что термообработка приводит к образованию эвтектик и интерметаллических соединений на Cu/Mg-границе. Это способствует повышению прочностных свойств на интерфейсе и термической стабильности материала. Более того, прочность термообработанных композитов можно еще более увеличить путем их дополнительного деформирования.

На основе фазовой диаграммы Cu-Mg (рисунок 1.5) и результатов резистометрических исследований (рисунок 4.3), для изучения влияния отжигов на формирование микроструктуры Cu/Mg-композитов были выбраны следующие температуры: 450 °С, 530 °С, 700 °С и 750 °С. В ходе экспериментов композитные образцы нагревали до выбранных температур со скоростью 120 °С/час, после чего закачивали их в воде. Этот способ позволяет сравнить результаты структурных исследований с особенностями, наблюдаемыми в температурных зависимостях удельного электрического сопротивления (рисунок 4.3).

4.3.1 Нагрев до 450 °С

На рисунке 4.4 показана микроструктура Cu/1Mg-композита, отожженного путем нагрева со скоростью 120 °С/час до температуры 450 °С.

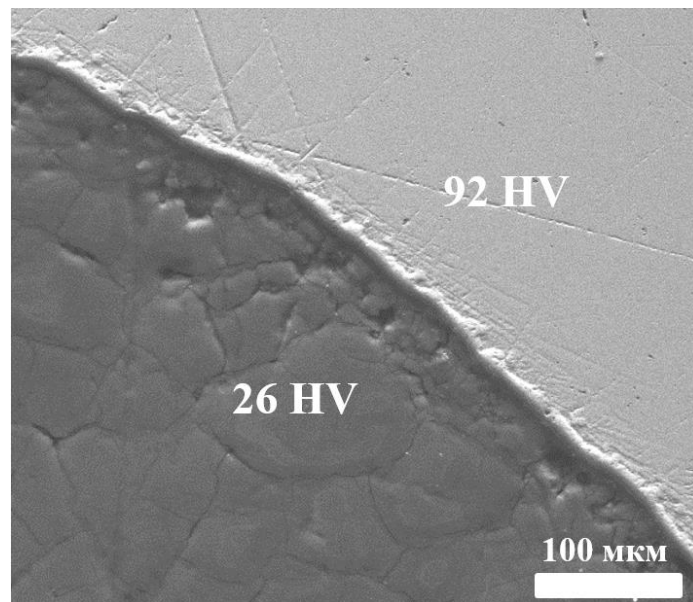


Рисунок 4.4 – СЭМ-изображение Cu/1Mg-композитной структуры, сформированной при нагреве до 450 °С со скоростью 120 °С/час

Как известно [102, 103, 107], две интерметаллические фазы (CuMg_2 и Cu_2Mg) могут сформироваться при нагреве Cu/Mg-диффузионной пары. Установлено, что

в условиях избытка меди первой начинает формироваться Cu_2Mg фаза, это происходит при температуре $\sim 215^\circ\text{C}$ [107]. Образование интерметаллической фазы CuMg_2 начинается при $\sim 400^\circ\text{C}$. Неоднократно показано [102], что слой CuMg_2 фазы растет значительно быстрее по сравнению с Cu_2Mg . В самом деле, тонкий слой новой фазы хорошо виден на интерфейсе $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композита (рисунок 4.4). На соответствующей рентгенограмме (рисунок 4.5, спектр 1) наблюдаются слабые пики при $2\theta \approx 39^\circ$ и $2\theta \approx 68^\circ$, которые соответствуют интерметаллиду CuMg_2 . Как было отмечено выше (см. таблицу 4.3), объемная доля Cu/Mg интерфейсов в $\text{Cu}/400\text{Mg}$ -композите существенно больше, чем у $\text{Cu}/1\text{Mg}$. Поэтому можно ожидать, что объем новой фазы, образовавшийся при нагреве до 450°C $\text{Cu}/400$ -композита, должен быть намного больше. Действительно, отражения от CuMg_2 фазы ясно видны на рентгеновском спектре, полученном от отожженного многожильного композита (рисунок 4.5, спектр 2).

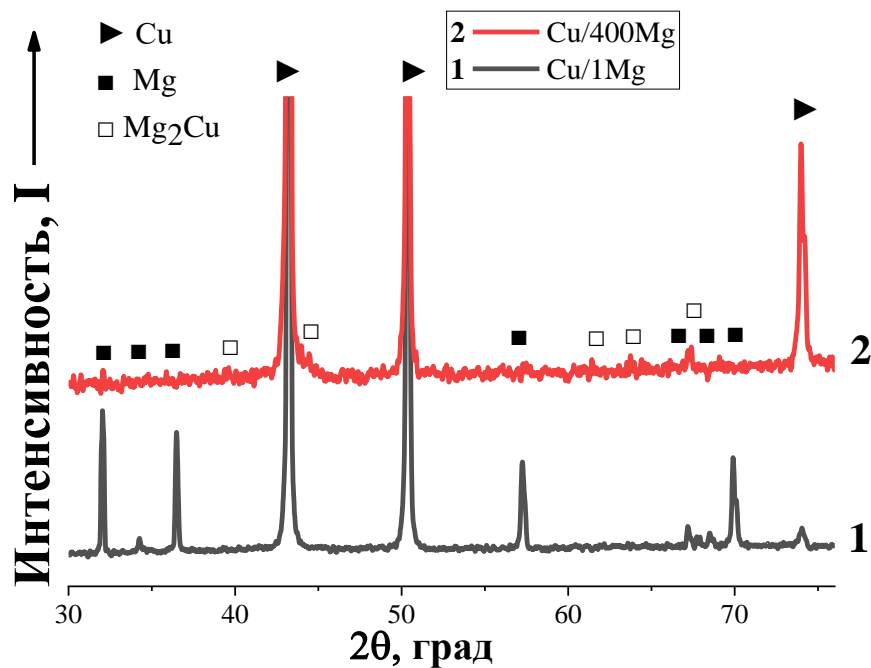


Рисунок 4.5 – Рентгеновские спектры $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композита (спектр 1) и композита $\text{Cu}/400\text{Mg}$ (2) после нагрева до 450°C со скоростью $120^\circ\text{C}/\text{час}$

Микроструктура, сформировавшаяся при нагреве Cu/400Mg-композита до 450 °С, приведена на рисунке 4.6а. Увеличенное изображение структуры одного из волокон этого композита показано на рисунок 4.6б. Как видно, в результате отжига в объеме Mg-волокон появилось большое количество трещин. Трещины и поры в магнии неоднократно наблюдались ранее после отжига диффузионных Cu/Mg-пар в диапазоне температур от 400 до 460 °С [102]. Это явление вызвано процессами усадки, происходящими в магнии в результате его сплавления с медью. Действительно, присутствие Cu-атомов в Mg-волокнах подтверждается соответствующей EDS-картой распределения элементов (рисунок 4.6в). Кроме того, внутри Mg-волокон хорошо видна длинная кольцевая трещина на рисунке 4.6г. Согласно [103, 131], ее возникновение, скорее всего, связано с эффектом Киркендалла, а не с усадкой вследствие большой разницы в скоростях взаимной диффузии атомов меди и магния. Выше уже была показана аналогичная трещина после отжига Cu/1Mg-композита при 500 °С (рисунок 3.13).

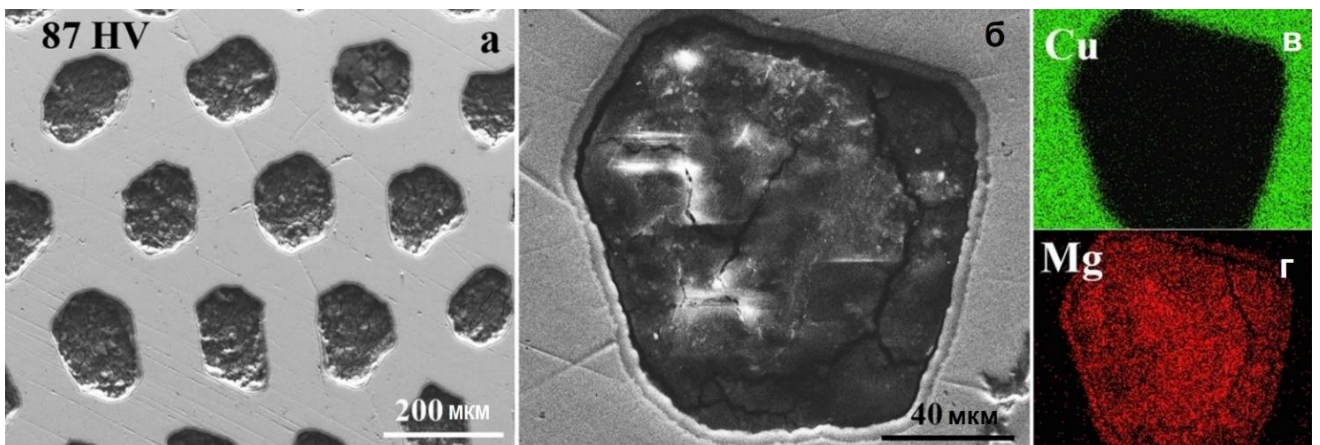


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображение Cu/400Mg-композита, нагретого со скоростью 120 °С/час до 450 °С, и микротвердость Cu-матрицы (а); СЭМ-изображение Mg-волокон (б) и соответствующие EDS-карты, выделяющие цветом распределение элементов Cu (в) и Mg (г)

На границах Cu/Mg раздела (рисунок 4.6б) наблюдается слой толщиной ~5 мкм. Для уточнения структуры и фазового состава этого слоя, данная область была исследована при более высоком увеличении (рисунок 4.7а). Соответствующие карты распределения элементов (EDS-карты) показаны на рисунках 4.7б и 4.7в, где зелеными и красными цветами указаны Cu и Mg, соответственно.

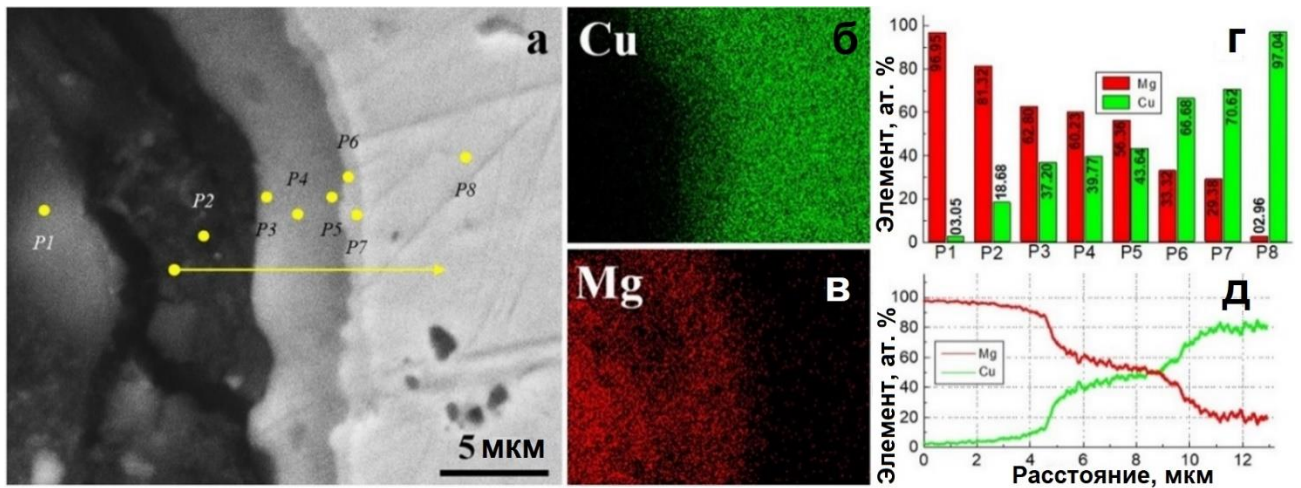


Рисунок 4.7 – Увеличенные СЭМ-изображения Cu/Mg-интерфейса Cu/400Mg-композит, нагретый до 450 °С при 120 °С/ч (а); соответствующие EDS-карты выделяют Cu(б) и Mg(в); распределение элементов EDS-линия (г) и EDS-точки (д), соответствующие желтой стрелке и желтым точкам на (а)

Во время термической обработки атомы Cu диффундируют в объем Mg-волокон, а атомы Mg – в Cu-матрицу, что приводит к образованию диффузионного слоя на границе раздела. Как видно на увеличенном изображении (рисунок 4.7а), этот диффузионный слой включает в себя два подслоя. Толщина подслоя на стороне Cu-матрицы составляет около 1,5 мкм, а толщина подслоя на стороне Mg-волокон составляет около 5 мкм. Согласно EDS-анализу, выполненному в разных точках, тонкий подслой содержит приблизительно 66,68–70,62 ат. % Cu и 33,32–29,38 ат. % Mg (рисунок 4.7а, точки P6 и P7), что соответствует Cu₂Mg-фазе. Более толстый слой содержит 37,2–39,77 ат. % Cu и 62,80–60,23 ат. % Mg (рисунок 4.7а,

точки P3 и P4), что соответствует интерметаллидной фазе CuMg_2 . Ранее было показано [104], что на диффузионной границе меди и магния подслоем CuMg_2 всегда толще Cu_2Mg слоя. Это объясняется значительно (на порядок) большим коэффициентом диффузии атомов Cu в Mg, чем у атомов Mg в Cu [104]. Следует отметить отсутствие отражений от фазы Cu_2Mg на рентгеновских спектрах на рисунке 4.5, что, вероятно, вызвано малым ее объемом.

Микротвердости Cu-матрицы и Mg-волокон в обоих композитах показаны на рисунках 4.4 и 4.6а. Проведенная термическая обработка значительно снизила микротвердость как Cu-оболочки, так и сердечника из магния в Cu/1Mg-композите. В результате нагрева до 450 °C микротвердость Cu-матрицы в Cu/400Mg-композите также снизилась, при этом наблюдалось бимодальное распределение микротвердости Mg-волокон. Высокий и узкий пик в этом распределении находится в диапазоне от 330 до 350 HV. Другие значения микротвердости находились в широком интервале: от 180 до 240 HV. Из-за такого большого разброса значений, микротвердость Mg-волокон на рисунке 4.6а не указана.

Бимодальное распределение микротвердости Mg-волокон в отожженном композите при 450 °C можно объяснить следующим образом. В работах [104, 132] было установлено, что диффузия атомов Cu в Mg вызывает значительное повышение микротвердости за счет твердорастворного упрочнения. В процессе нагрева со скоростью 120 °C/ч определенное количество атомов Cu успевает диффундировать в волокна, что приводит к образованию твердого раствора меди в магнии. Действительно, согласно рисунку 4.7г, содержание Cu в Mg-волокнах составляет от 3,0 до 18,6 ат. % (точки P1 и P2, соответственно). Именно поэтому нагрев Cu/400 Mg-композита до 450 °C увеличивает микротвердость его волокон до ~340 HV. В то же время, наличие пор или трещин под индентором может привести к увеличению размеров отпечатка. Это объясняет получение заниженных значений микротвердости волокон.

Следует отметить, что отжиги Cu/Mg-композитов ниже температур эвтектических реакций вряд ли могут представлять практический интерес. Ранее неоднократно было показано, что пористость, растрескивание и расслоение происходят на границе раздела в результате твердотельной реакции в диффузионной паре Cu/Mg [102]. Несмотря на то, что микротвердость волокон стала выше по сравнению с исходной микротвердостью магния в экструдированном композите, трудно ожидать общей более высокой прочности материала, в котором имеются трещины.

4.3.2 Нагрев до 530 °С

В соответствии с фазовой диаграммой Cu-Mg, при нагреве выше 485 °С на межфазной границе между CuMg_2 интерметаллидом и твердым раствором на основе магния происходит эвтектическая реакция. Это превращение соответствует первой ступеньке, которая наблюдается на температурной зависимости электросопротивления при нагреве Cu/1Mg-композита (рисунок 4.3). В то же время, при нагреве Cu/400Mg-композита на температурной зависимости электросопротивления не наблюдается никакой ступеньки. Это может быть вызвано большой разницей в размерах поперечных сечений Mg-волокон в этих композитах.

На рисунке 4.8а показана структура, сформировавшаяся в Cu/1Mg-композите в результате нагрева до 530 °С. При более высоком увеличении (рисунки 4.8б,в) вместо Mg-волокон наблюдается эвтектическая структура, которая состоит из грубых пластин и тонких ламелей эвтектической сетки. Аналогичная пластинчатая эвтектическая структура уже наблюдалась ранее на границе раздела пар Al/Cu и Al/Mg [104, 133].

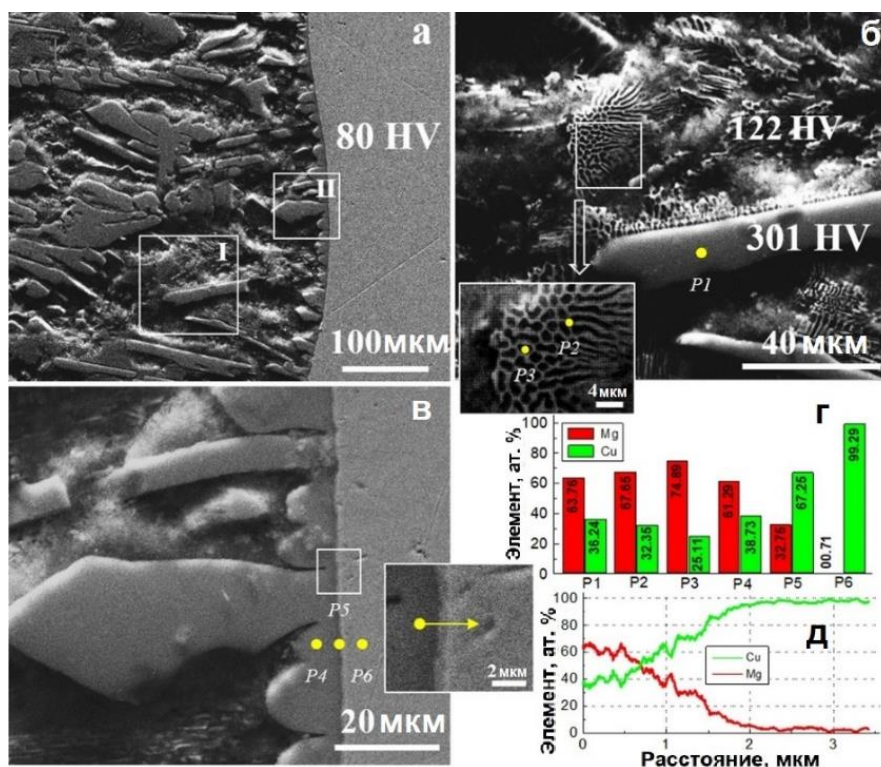


Рисунок 4.8 – СЭМ-изображение композита Cu/1 Mg, нагретого до 530 °C со скоростью 120 °C/ч, и микротвердость Cu-оболочки (а); увеличенное изображение Mg-волокон (обозначено как I на (а)), эвтектической структуры и микротвердости пластины фазы CuMg₂ (б); увеличенное изображение границы раздела Cu/Mg (обозначено как II в (а)) (в); EDS-диаграмма распределения элементов (г) и EDS-линия (д), соответствующие желтым точкам на (б) и (в), и желтой стрелке на вставке в (в)

Для исследования фазового состава эвтектической структуры был проведен EDS-анализ в разных точках. Согласно результатам EDS, представленным на рисунке 4.8г, грубые пластины имеют состав 63,76 ат.% Mg – 36,24 ат.% Cu (точка P1 на рисунке 4.8б), что соответствует интерметаллической фазе CuMg₂ (рисунок 2.1). В свою очередь, тонкие пластины эвтектической сетки (рисунок 4.8б, вставка) содержат 67,86 ат.% Mg–32,36 ат.% Cu, что соответствует CuMg₂ интерметаллидной фазе (рисунок 4.8г, точка P2) и 74,89 ат.% Mg – 26,11 ат.% Cu, что, скорее всего, является твердым раствором на основе Mg (рисунок 4.8г, точка

РЗ). Эти области хорошо видны на вставке на рис. 4.8б в виде светло-серых и темно-серых областей, соответственно.

Структура границы раздела Cu/1Mg-композита после нагрева до 530 °С подробно представлена на рисунке 4.8в. Распределение элементов (рисунок 4.8д) вдоль желтой стрелки (вставка на рисунке 4.8в) показывает изменение содержания атомов Cu и Mg на границе раздела, перемещаясь из слоя CuMg₂-фазы в Cu-оболочку. Представляется, что интерфейс состоит только из CuMg₂ слоя (рисунки 4.8в,г; точка Р4). Пластины, “растущие” из Cu-оболочки, также являются фазой CuMg₂. Однако при более высоком увеличении (см. вставку на рисунке 4.8в) виден очень тонкий подслой толщиной около 1 мкм, который находится между Cu оболочкой и слоем CuMg₂-фазы. Фазовый состав этого подслоя составляет 32,76 ат.% Mg – 67,26 ат.% Cu, что соответствует Cu₂Mg-интерметаллической фазе (рисунки 4.8в,г; точка Р5).

На рентгеновских спектрах Cu/1Mg-композита наблюдаются только отражения от меди, магния и интерметаллидной фазы CuMg₂ (рисунок 4.9, спектр 1). Вероятно, чувствительность дифрактометра недостаточна для обнаружения очень небольшого объема фазы Cu₂Mg.

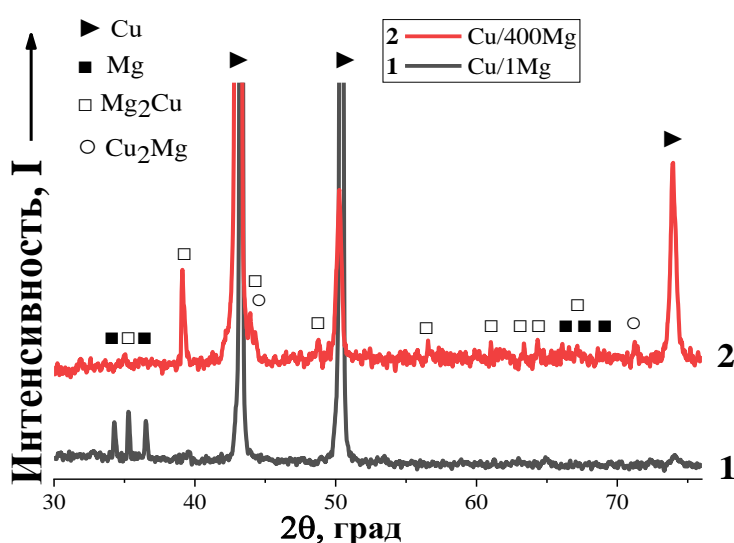


Рисунок 4.9 – Рентгеновские спектры Cu/1Mg-композита (спектр 1) и Cu/400 Mg-композита (2) после нагрева до 530 °С со скоростью 120 °С/ч

На рисунках 4.8а,б показаны средние значения микротвердости Cu-оболочки, а также эвтектической структуры и пластины CuMg_2 -фазы в Cu/1Mg-композите, нагретом до 530 °C со скоростью 120 °C/ч. Полученные значения микротвердости компонентов композита можно сравнить с результатами работы [98], в которой биметаллический Mg/Cu композит был изготовлен с помощью литья. Чистая медь и чистый магний, использованные для экспериментов в этой работе, имели средние значения твердости 62 HV и 35 HV, соответственно. Исходные значения твердости Cu-оболочки и Mg-волокон в исследуемых композитах значительно выше: 130 HV и 45 HV (рисунок 4.1а). Это вызвано сильно деформированным состоянием компонентов в исследованных композитах, полученных методом гидроэкструзии. В литом Cu/Mg-композите средние значения микротвердости интерметаллического CuMg_2 слоя составили 310 HV [104]. В свою очередь, микротвердость слоя, содержащего эвтектическую фазу на основе CuMg_2 и твердого раствора на основе Mg, имеет среднее значение 180 HV. В целом, значения микротвердости, полученные в работе [104], вполне сопоставимы с микротвердостью компонентов эвтектической структуры в исследованном нами Cu/1Mg-композите. Очевидно, что микротвердость эвтектической смеси сильно зависит от соотношения фаз и размера эвтектических агрегатов. Все эти параметры определяются условиями получения эвтектики $\text{Mg}_2\text{Cu} + (\text{Mg})$, которые значительно отличаются в исследованных композитах и в композите, полученном в работе [104].

В отличие от Cu/1Mg-композита, после нагрева Cu/400Mg-композита до 530 °C эвтектической структуры в нем не наблюдается. На рисунке 4.10а показано, что все 400 волокон в этом композите состоят только из фазы CuMg_2 .

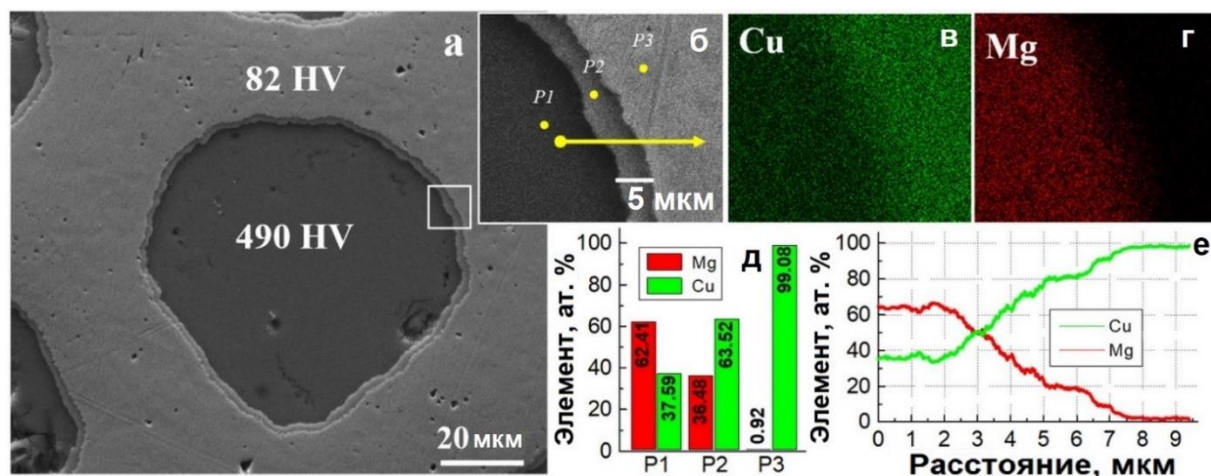


Рис. 4.10. СЭМ-исследование Cu/400Mg-композита, нагретого до 530 °С со скоростью 120 °С/час, и значения микротвердости Cu-матрицы и волокон (а); увеличенное изображение области интерфейса (б), отмеченной квадратом на (а), и соответствующие EDS-карты с выделением Cu (в) и Mg (г); EDS-диаграмма распределения элементов (д) и EDS-линия (е), соответствующие желтым точкам и желтой стрелке на (б)

Согласно EDS-картам (рисунки 4.10в, г), в результате проведенной термической обработки происходит более глубокая и равномерная диффузия атомов Cu в Mg-волокна по сравнению с Cu/400Mg-композитом, нагретым до 450 °С (рисунки 4.6б-г). Волокна содержат только фазу CuMg_2 , состоящую из 62,38–66,54 ат.% Mg и 37,59–33,46 ат.% Cu (точка P1 на рисунках 4.10д,е). Кроме того, на границе раздела имеется только один слой толщиной ~3 мкм (рисунки 4.10б,д,е). Согласно проведенному EDS-анализу (точка P2 на рисунках 4.10б,д), этот слой имеет состав 63,52 ат.% из Cu и 36,48 ат.% из Mg, т.е. является фазой Cu_2Mg . Эта фаза также обнаруживается на рентгеновских снимках (рисунок 4.9, спектр 2). Кроме того, PCA-результат на рисунке 4.9 подтверждает, что в Cu/400Mg-композите нет следов чистого магния.

Измерения микротвердости композитов выявили интересную закономерность. С увеличением температуры отжига микротвердость Cu-оболочки снижается со 130 HV в экструдированном состоянии до ~90 HV после нагрева до

450 °С. Продолжение нагрева до 530 °С приводит к дальнейшему снижению микротвердости меди до ~80 HV. Снижение микротвердости в результате отжига обусловлено уменьшением дефектности структуры и увеличением размера зерна вследствие процессов рекристаллизации, происходящих в меди при отжиге. Однако снижение микротвердости Cu сопровождается аномальным упрочнением Mg-волокон. Например, в экструдированных композитах микротвердость Cu-оболочки была примерно в 3 раза выше, чем у Mg-волокон (рисунок 4.1). Нагрев до 530 °С увеличил микротвердость волокон до 490 HV, т. е. она стала примерно в 5 раз выше по сравнению с микротвердостью отожженной Cu-оболочки. Кроме того, отжиг вызывает значительное изменение состава волокон в Cu/400Mg-композите: вместо чистого магния они полностью состоят из интерметаллической фазы CuMg₂. Очевидно, что свойства композитного материала, полученного в результате проведенной термообработки, будут существенно отличаться от свойств исходных, деформированных образцов.

Надо отметить, что в последнее время наблюдается повышенный интерес исследователей к получению и изучению различных соединений и композитов, имеющих в своем составе CuMg₂ интерметаллидную фазу. Это вызвано многообещающими свойствами этого композита к абсорбции/десорбции водорода [105, 106]. Таким образом, полученные выше результаты можно также рассматривать как шаг к разработке способа получения водородных аккумуляторов на основе Cu/Mg-композитов.

4.3.3 Нагрев до 700 °С и до 750 °С

Как уже упоминалось выше, Cu/1Mg-композит не нагревался выше 700 °С. Проведенные эксперименты показали, что отжиг этого композита при более высоких температурах приводит к потере формы образцов, а на их торцах

появляются капли расплава. Поэтому только Cu/400Mg-композит нагревался выше 700 °С (до 750 °С).

Проведенным исследованием установлено, что нагрев Cu/400Mg-композита до 700 °С приводит к дальнейшему изменению структуры волокон (рисунок 4.11а).

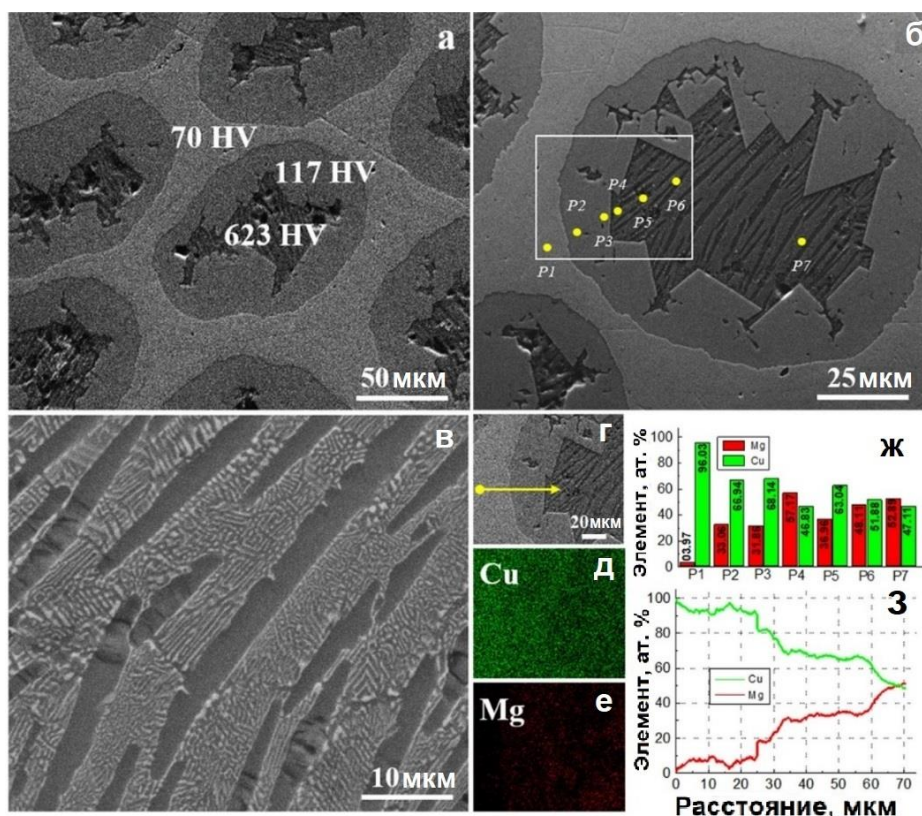


Рисунок 4.11 – СЭМ-изображение Cu/400Mg-композита, нагретого до 700 °С со скоростью 120 °С/час, и средняя микротвердость Cu-оболочки, слоя Cu_2Mg -фазы и волокна (а); увеличенное изображение структуры волокна (б); увеличенное изображение эвтектической структуры внутри волокон (в); увеличенная область (отмечена на (б)) интерфейса (г); и соответствующие EDS-карты с выделением Cu (д) и Mg (е). Распределение элементов на EDS-диаграмме (ж) и EDS-линии (з), соответствует желтым точкам на (б) и желтой стрелке на (г)

Основываясь на данных EDS-анализа (точки P3 и P4 на рисунке 4.11б, ж), на границе раздела Cu/Mg появляется толстый слой фазы Cu_2Mg с составом

66,94÷68,14 ат.%Cu и 33,06÷31,86 ат.%Mg. Изменение распределения элементов от Cu-матрицы к волокнам представлено на рисунке 4.11з (вдоль желтой линии на рисунке 4.11г). В центральной части волокон наблюдается эвтектическая структура (рисунок 4.11в). Светлые пластинки в этой структуре состоят из Cu_2Mg -фазы (например, 63,04 ат.%Cu и 36,96 ат.%Mg, см. точку P5 на рисунке 4.11б,ж), а темная матрица имеет эквиатомное соотношение меди и магния (соотношение Cu/Mg изменяется в интервалах: 46,83÷51,88 ат.% Cu и 48,11÷57,17Mg, см. точки P4, P6, P7 на рисунках 4.11б,ж). Согласно EDS-картам (рисунки 4.11г-е), высокотемпературный отжиг приводит к быстрой и глубокой диффузии, что приводит к росту концентрации атомов Cu внутри волокон и растворению атомов Mg в матрице.

Дальнейшее повышение температуры нагрева Cu/400Mg-композита до 750 °C приводит к радикальному изменению его микроструктуры. На рисунке 4.12а четко показано, что вместо 400 волокон в этом композите образовалась одна сердцевина. Эта сердцевина имеет эвтектическую структуру, которая типична для обогащенных медью литых сплавов Cu-Mg, соотношение Cu/Mg в которых несколько превышает предел растворимости меди на фазовой диаграмме Cu-Mg [9]. В этой структуре наблюдаются обогащенные медью островки, которые окружены тонкими чередующимися пластинками, состоящими из фаз, богатых Cu и Mg (рисунки 4.12б,в).

Как следует из соотношения компонентов в Cu/1Mg-композите (таблица 4.1), его температура плавления составляет 725 °C. Напомним, что Cu/400Mg-композит был получен путем упаковки в медном контейнере 400 отрезков Cu/1Mg-композита. Следовательно, при достижении 725 °C все 400 волокон в Cu/400Mg-композите расплавятся. Откликом на этот процесс является ступенька, которая наблюдается на температурной зависимости удельного электрического сопротивления Cu/400Mg-композита при ~730 °C.

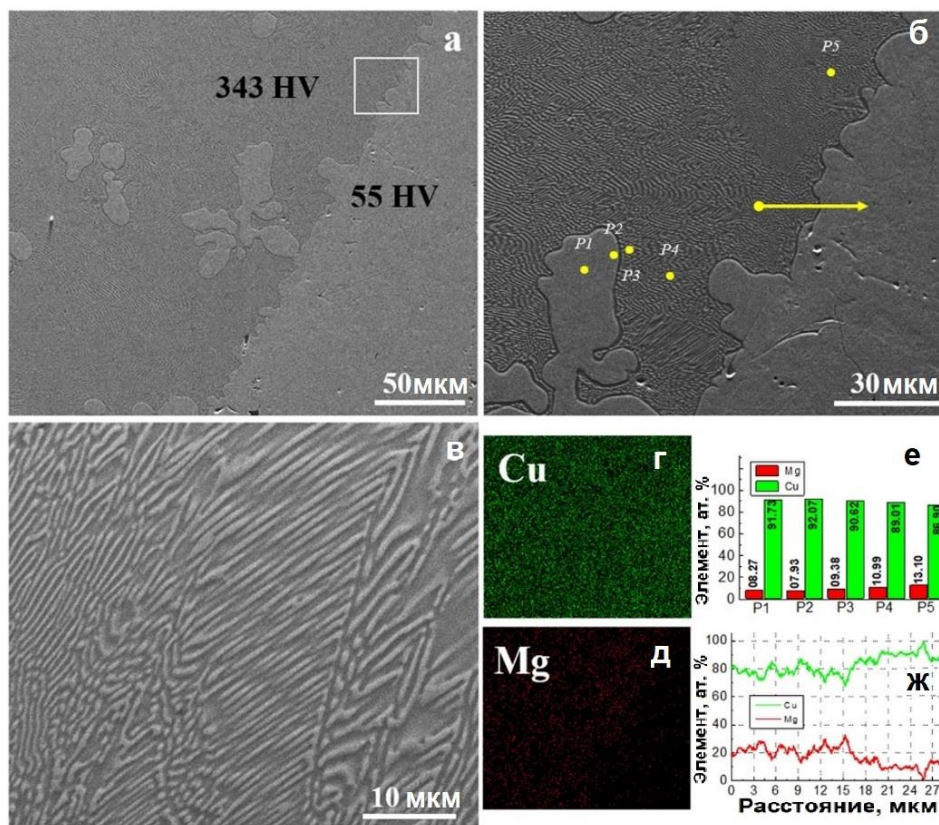


Рисунок 4.12 – СЭМ-изображение Cu/400Mg-композита, нагретого до 750 °С со скоростью 120 °С/час, средняя микротвердость Cu-оболочки (а); увеличенное изображение выделенной области интерфейса (б); увеличенное изображение пластинчатой структуры (в); EDS-карты с выделением Cu (г) и Mg (д) (соответствуют белому квадрату в (а)). Распределение элементов на EDS-диаграмме (е) и EDS-линии (ж) соответствует желтым точкам и стрелке на (б)

Таким образом, при достижении температуры 730 °С в центральной части Cu/400Mg-композита образуется эвтектический расплав, состоящий из фазы Cu_2Mg и твердого раствора на основе Cu. В ходе дальнейшего повышения температуры до 750 °С, внутренняя часть Cu-оболочки постепенно растворяется в этом расплаве, что приводит к плавному увеличению в нем содержания меди. Для количественной оценки содержания Cu и Mg внутри образовавшейся сердцевинки и в матрице, был проведен EDS-анализ в разных точках, а также вдоль линии на границе (стрелка). Было обнаружено, что в островках содержится более 90 ат.% Cu

(точки P1 и P2, рисунки 4.12б,в), а среднее содержание Mg внутри пластинчатой структуры составляет около 10 ат.% (точки P3- P5, рисунки 4.12б,в). На границе раздела не было обнаружено подслоя из дополнительных фаз. Распределение элементов от эвтектической структуры до Cu-оболочки (рисунки 4.12б,е, вдоль желтой стрелки) указывает на постепенное обогащение по меди. EDS-карты (рисунки 4.12г,д), полученные с эвтектической структуры, подтверждают низкую концентрацию Mg внутри сердцевин.

Анализ PCA-результатов на рисунке 4.13, полученных с образцов Cu/400Mg-композита, отожженных при 700 и 750 °С, выявил интересную особенность. Нагрев до температуры 700 °С вызывает появление своеобразных “плечей” практически на всех Cu-пиках (с левой стороны). После нагрева до 750 °С на месте этих “плечей” появляются четкие пики (обозначены символом \blacklozenge на рисунке 4.13). Это явление в Cu/Mg-композитах связано с образованием при отжиге твердого раствора на основе Cu.

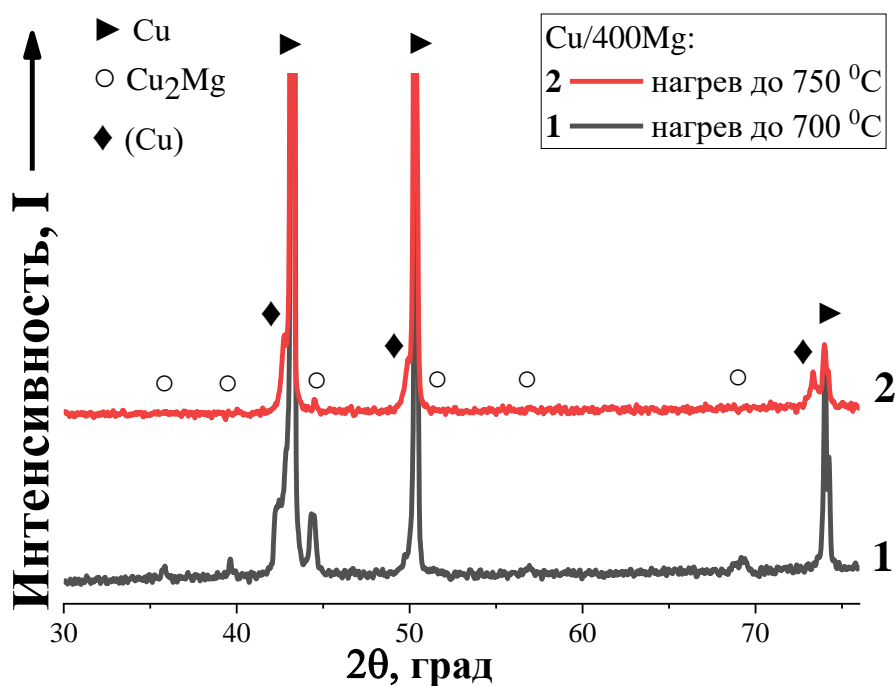


Рисунок 4.13 – Рентгеновские спектры образцов Cu/400 Mg-композита, нагретых до 700 °С (1) и 750 °С (2) со скоростью 120 °С/час

Как известно, параметр решетки меди увеличивается при легировании ее магнием [54]. Во время нагрева магний диффундирует в медную матрицу, образуя твердый раствор. Действительно, после нагрева до 530 °С содержание магния в меди составляет менее 1% (см. точку Р3 на рисунках 4.8б, г). Нагрев до 700 °С увеличивает содержание магния до ~4% (см. точку Р1 на рисунках 4.10б, в). После нагрева до 750 °С содержание магния в Cu-матрице достигает ~8%, что близко к пределу растворимости (см. точку Р1 на рисунках 4.12б, в).

Результаты СЭМ-исследований (рисунки 4.11 и 4.12) хорошо соответствуют РСА-данным на рисунке 4.13. На дифрактограммах, полученных с Cu/400Mg-композиата, нагретого до 750 °С, хорошо видно, что он состоит из меди, фазы Cu_2Mg и твердого раствора на основе меди. Параметр решетки меди, взятой для изготовления матрицы, составляет $a = 0,3618$ нм, что близко к литературному значению $a = 0,3615$ нм [134]. На основе результатов рентгеноструктурного анализа (спектр 2 на рисунке 4.13) была проведена оценка параметра решетки твердого раствора на основе Cu, образовавшегося в Cu/400Mg-композиате в результате нагрева до 750 °С. Полученное значение ($a = 0,3635$ нм) практически совпадает с данными работы [54], в которой определена постоянная решетки однофазных твердых растворов ГЦК твердых растворов меди с максимальным содержанием растворенного магния ($a = 0,3634$ нм).

4.4 Обсуждение результатов, полученных в главе 4

Основным подходом при изготовлении любых композитов является упрочнение мягкой матрицы путем введения в нее большого количества волокон из более прочного материала. Именно таким путем создавали композит в работе [135], в которой высокопрочный Al-сплав вводят в матрицу из мягкого магниевых сплава; медь упрочняют углеродными нанотрубками [136] или волокнами ниобия [55, 95]; прочность золота повышают за счет введения наноразмерных платиновых

волокон [130]. Как правило, такие композиты не подвергаются высокотемпературным отжигам, так как это приведет к деградации их свойств [46, 125].

В нашей работе был использован совершенно иной подход: при изготовлении Cu/Mg-композита большое количество непрочных Mg-волокон вставлялось в более прочную Cu-матрицу. Выше, в главе 3 мы уже рассмотрели возможность упрочнения таких композитов за счет деформационно-индуцированного возникновения новых фаз на границах раздела. В данной главе была рассмотрена возможность использования отжигов для упрочнения исследуемых композитов. Основная идея заключалась в том, что термообработка Cu/Mg-композитов приведет к образованию высокопрочных фаз на основе интерметаллидов CuMg_2 и/или Cu_2Mg , что должно повысить прочность образцов.

Следует отметить, что медно-магниевые сплавы ранее были изучены достаточно подробно: к примеру, в работе [137] содержится подробный обзор публикаций, посвященных исследованиям их структуры и свойств. Надежно установлено, что Cu-Mg сплавы обладают оптимальным сочетанием прочности и электропроводности, что позволило использовать их на практике [8-10]. Однако существует очень мало работ, в которых описано получение Cu/Mg-композитов или исследуются их свойства. Например, в [105, 106, 138] изучалось влияние структуры слоистых Cu/Mg-композитов на свойства поглощения/десорбции водорода. Исследованные в этих работах слоистые Cu/Mg-композиты были изготовлены методом повторяющихся операций складывания и прокатки, что далеко от использованного нами способа. Интересный способ был использован в [104], где Mg/Cu-биметаллические композиты были получены методом сложного литья. Авторы этой работы хотели получить наноэвтектическую сетку из $\text{CuMg}_2 + (\text{Mg})$, что может найти применение в водородных технологиях. Для этой цели Mg-расплав заливали в стальную форму с установленным в центре нее медным прутом, а затем все охлаждали циркулирующей водой. Полученный Mg/Cu-

композит имел хорошее соединение компонентов и относительно однородную поверхность раздела, которая состояла из двух подслоев: CuMg_2 фазы и пластинчатой наноэвтектической сетки из CuMg_2 + твердый раствор на основе Mg. В нашей работе твердый раствор на основе магния образовался в результате твердотельной реакции при нагревании Cu/Mg-композитов до 450 °С. Продукт этой реакции оказался очень пористым и имел большое количество трещин. Однако нами было показано, что можно получить много других структур, представляющих больший интерес для различных практических применений.

Наиболее близкий к использованному нами способу изготовления Cu/Mg-композитов был описан в работе [102], в которой изучалась кинетика диффузии в бинарной системе Cu-Mg. Для этой цели был взят Cu-пруток с диаметром 6 мм с отверстием диаметром 2,5 мм, и в него был плотно вставлен магниевый стержень диаметром 2,55 мм. Эта диффузионная Cu-Mg пара очень похожа на полученный нами Cu/1Mg-композит. Однако, в процитированной работе изучались межфазные реакции только в интервале отжига от 400 до 460 °С при выдержках от 24 до 72 час. Полученные результаты очень близки к нашим данным, описанным выше при нагревании до 450 °С. Однако, по сравнению с нами, в работе [102] была достигнута очень большая толщина слоя фазы CuMg_2 . Например, после отжига при 460 °С в течение 24 ч толщина слоя CuMg_2 составляла ~50 мкм, что на порядок больше, чем показано нами на рисунке 4.7. Надо заметить, что основной целью работы [102] была оценка коэффициентов диффузии и кинетики роста фаз CuMg_2 и Cu_2Mg , что очень далеко от целей нашего исследования. Таким образом, практически отсутствуют работы, в которых Cu/Mg-композиты были бы получены гидроэкструзией при комнатной температуре, а затем отожжены для их упрочнения с сохранением электропроводности.

Проведенное исследование показало, что структура Cu/Mg-композитов сильно зависит от температуры отжига. Действительно, вместо 400 мягких Mg-волокон можно получить 400 прочных волокон из CuMg_2 -интерметаллида (при 530

°С). Нагрев до 700 °С приводит к образованию внутри каждого из 400 волокон еще более прочной эвтектической структуры, состоящей из ламелей Cu_2Mg и CuMg_2 фаз. В результате отжига композита при 750 °С внутри его медной оболочки образуется эвтектика, состоящая из твердого раствора на основе Cu с включениями дендритов фазы Cu_2Mg .

Необходимо обратить внимание на тот факт, что одна и та же термическая обработка приводит к различным структурам в исследуемых композитах. Например, после нагрева до 530 °С вместо одной Mg -сердцевины в $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композите образуется эвтектическая смесь, состоящая из твердого раствора на основе Mg и ламелей CuMg_2 -фазы. В свою очередь, после такой же термообработки в $\text{Cu}/400\text{Mg}$ -композите образуется 400 тонких волокон, которые состоят только из CuMg_2 -фазы. Напомним, что поперечные размеры Mg -волокон в исследуемых композитах различаются примерно в 35 раз (см. таблицу 4.3). Однако очевидно, что такое изменение диаметра Mg -волокон вряд ли повлияет на скорость диффузии атомов Cu и Mg через границу раздела. Таким образом, для формирования аналогичных микроструктур в исследуемых композитах требуются отжиги различной продолжительности.

Как следует из результатов резистометрии, электрическое сопротивление $\text{Cu}/1\text{Mg}$ -композита, охлажденного от 700 °С, составляет: $\rho = 3,2 \times 10^{-8}$ Ом·м (т. е. ~ 50% IACS). После этой обработки сердцевина композита имеет эвтектическую структуру, состоящую из пластинок Cu_2Mg -фазы, которые находятся в матрице с эквивалентным соотношением Cu/Mg (пример такой микроструктуры приведен на рисунке 4.11б). Электрическое сопротивление $\text{Cu}/400 \text{Mg}$ -композита, отожженного при 750 °С и имеющего один сердечник с эвтектической структурой, значительно ниже: $\rho = 2,1 \times 10^{-8}$ Ом·м (т. е. ~ 80% IACS). Важно отметить, что все интерметаллические фазы и твердые растворы, которые образуются при отжиге Cu/Mg -композита, находятся внутри Cu -оболочки. Таковую систему можно рассматривать как параллельное соединение проводников. Общее электрическое

сопротивление такой системы определяется проводником с наименьшим электрическим сопротивлением (в данном случае медью). Именно наличием Cu-оболочки объясняется довольно высокая электропроводность композитов, исследованных в работе. В целом, в ходе исследования удалось найти путь, который может привести к получению композиционных материалов, обладающих набором перспективных функциональных свойств. Прочностные свойства Cu/Mg-композитов определяются сердечником на основе интерметаллических фаз CuMg_2 и Cu_2Mg , а Cu-оболочка будет гарантировать их высокую электропроводность.

В целом, можно заключить, что предложенный в работе новый подход работает: доказано, что введение Mg-волокон позволяет упрочнить Cu-матрицу как с использованием ИПД (за счет деформационно-индуцированного формирования новых фаз на границах раздела), так и в результате термообработки (в этом случае на месте волокон возникают высокопрочные волокна на основе медно-магниевых интерметаллидов и/или эвтектических структур).

Выводы к главе 4

1. Термообработка экструдированных Cu/Mg-композитов радикальным образом изменяет их микроструктуру и физико-механические свойства: на месте непрочных Mg-волокон образуются высокопрочные жилы на основе интерметаллидных фаз и эвтектик, состав и соотношение которых определяется температурой отжига.

2. Нагрев Cu/Mg-композитов до 450 °C приводит к твердорастворному упрочнению Mg-волокон за счет диффузии в них атомов меди. Однако, поры и трещины, возникающие вследствие усадочных явлений, и кольцевая трещина на интерфейсе, вызванная эффектом Киркендалла, затрудняет практическое использование такого материала.

3. 400 волокон, которые состоят только из высокопрочной CuMg_2 -интерметаллидной фазы, формируются в $\text{Cu}/400\text{Mg}$ -композите в результате отжига при $530\text{ }^\circ\text{C}$. По сравнению с экструдированным композитом, микротвердость образовавшихся волокон увеличивается на порядок (от 48 HV до 490 HV).

4. Нагрев до $700\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к значительному упрочнению Cu/Mg -композитов вследствие формирования в волокнах эвтектической структуры, которая имеет микротвердость 623 HV и состоит из тонких ламелей Cu_2Mg -фазы.

5. В результате нагрева до $750\text{ }^\circ\text{C}$ в Cu/Mg -композитах образуется только 1 сердцевина с высокопрочной эвтектической структурой, в которой обогащенные медью островки окружены тонкими ламелями чередующихся фаз на основе Cu и Mg . Поскольку эта сердцевина находится внутри медной оболочки, такой композитный материал имеет сопоставимые с медью электропроводность и коррозионную стойкость.

Результаты, изложенные в данной главе диссертации, опубликованы в работах [A1, A5, A9].

5 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ Cu-Mg-Al

Исследование Cu/Mg-компози́тов показало, что существует возможность развития использованного подхода для получения еще более прочных композитных материалов, содержащих три и более компонентов. Например, в работе [8] было показано, что тройной сплав Cu-Al-Mg обладает более высокими свойствами по сравнению с бинарными системами Cu-Al и Cu-Mg. Используемый нами метод изготовления бинарных композитов позволяет легко создавать любые тройные композиты. Для этого даже не требуется делать тонкие провода, содержащие третий элемент. Очевидно, что при упаковке проволок в контейнер всегда остается свободное место. Можно рассчитать, что даже при самой плотной упаковке цилиндров треугольные зазоры между ними составят ~10% от общего объема. Во время подготовки нашего эксперимента по гидроэкструзии 400 проводов диаметром 0,5 мм с трудом помещались в контейнер диаметром 12 мм. Легко подсчитать, что реальный свободный объем в этом случае составляет ~30% от общего объема контейнера. В эти зазоры вполне можно насыпать мелкий порошок любого подходящего легирующего элемента. Последующая ИПД или нагрев до плавления позволит образовать многокомпонентную смесь. Описанный метод позволяет получать даже высокоэнтропийные сплавы (впрочем, эта идея недавно была реализована в работе [139]).

При выполнении исследований нами были апробированы различные подходы к получению тройных композитов Cu-Al-Mg, в том числе с использованием порошка, засыпаемого в поры между волокнами. Однако, выяснилось, что наиболее простым способом является хорошо освоенный нами метод упаковки тонких проводов в контейнер. В этой главе будут описаны результаты по получению и исследованию тройных композитов Cu-Al-Mg.

5.1 Получение тройных композитов Cu-Al-Mg

Для выполнения исследований были изготовлены трехкомпонентные Cu-Al-Mg-композиты, которые отличались чередованием слоев меди, алюминия и магния. Увеличение количества компонентов способствует расширению сочетания интерфейсов, которые играют ключевую роль в повышении прочности композитов.

Первый композит состоял из внешней Al оболочки, внутри которой находились Cu/Mg волокна. В порядке перечисления компонентов снаружи внутрь, будем обозначать его далее, как: Al/Cu/Mg-композит. Вторым композит имел внешнюю оболочку из меди, внутри которой находилось большое количество тонких Al/Mg-композитных проволок. Далее он будет обозначаться как: Cu/Al/Mg-композит. Отметим, что в обоих композитах в качестве Al-матрицы был использован алюминиевый сплав АМг2.

Для получения Al/Cu/Mg-композита был взят цилиндр из алюминиевого сплава АМг2 Ø18 мм, в котором по радиусу 5,5 мм было просверлено 6 отверстий диаметром по 3 мм на равных расстояниях друг от друга. В каждое из этих отверстий плотно вставлялись прутки Cu/1Mg-композита диаметром 3 мм (рисунок 5.1).

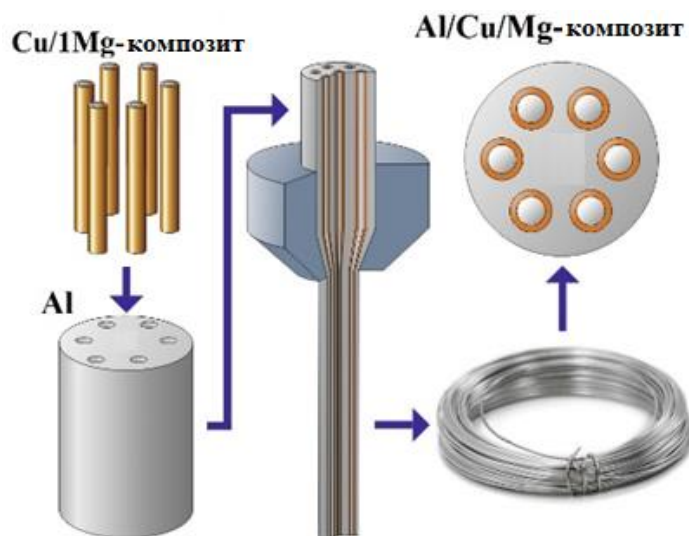


Рисунок 5.1 – Схема изготовления тройного композита Al/Cu/Mg

Эту трехкомпонентную сборку помещали в рабочий контейнер установки высокого давления и проводили гидроэкструзию при комнатной температуре через матрицы диаметром 10 и 6 мм. Дальнейшая деформация композита проводилась волочением. В целом, использованный подход для изготовления Al/Cu/Mg-композита весьма близок к описанной выше методике получения Cu/7Mg-композита (рисунок 3.1).

Второй тройной, Cu/Al/Mg-композит был получен аналогично описанному выше способу формирования Cu/2730Mg-композита (рисунок 3.3). Более подробно методика получения этого тройного композита будет изложена ниже. Исследованный в данной работе Cu/Al/Mg-композит состоял из Cu-оболочки, в которой находится Al-матрица, содержащая 2940 тонких Mg-волокон.

Гидроэкструзию тройных композитов проводили при комнатной температуре через матрицы диаметром 10, 6 и 3 мм. Дальнейшая деформация от Ø3 мм до проволок Ø1,5 мм (образцы для механических испытаний) и Ø0,25 мм (образцы для резистометрических исследований) проводилась методом волочения. Промежуточные отжиги проводились при 325 °C в течение 2 ч.

5.2 Эволюция структуры и свойств Al/Cu/Mg-композита в процессе деформационно-термических обработок

Сначала было проведено изучение структуры и свойств тройного композита, в котором Cu/Mg-волокна находились внутри Al-матрицы.

5.2.1 Микроструктура, фазовый состав и твердость Al/Cu/Mg-композита

Исходя из размеров Al-контейнера и Cu/1Mg-проволок, был проведен расчет объемных долей каждого из компонентов в полученном Al/Cu/Mg-композите. Затем эти результаты были использованы для вычисления содержания

компонентов в массовых и атомных процентах. Результаты расчетов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Содержание алюминия, меди и магния в Al/Cu/Mg-композите

Композит	Компоненты	Среднее содержание компонентов		
		Объемная доля, %	Массовые %	Атомные %
Al/Cu/Mg	Al	80,7	66,1	79,0
	Cu	10,6	29,3	14,9
	Mg	8,7	4,6	6,1

На рисунке 5.2 показано Cu/Mg-волокно в алюминиевой матрице Al/Cu/Mg-композита. Хорошо видно, что после гидроэкструзии волокно сохраняет свою круглую форму. Аналогичный результат был описан выше, при обсуждении структуры Cu/2730Mg-композита (рисунок 3.4): это объясняется тем, что деформация образца при гидроэкструзии происходит в условиях всестороннего сжатия.

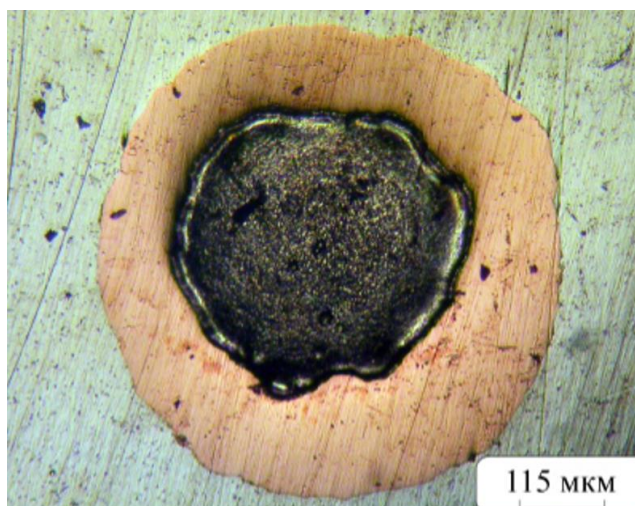


Рисунок 5.2 – Оптический снимок Cu/Mg-волокна в Al-матрице после гидроэкструзии Al/Cu/Mg-композита до $\varnothing 6$ мм

В процессе деформации и при последующем отжиге на интерфейсах композитов возникают диффузионные слои переменных составов [135, 140]. Их толщину и влияние на прочностные свойства можно оценить путем измерения микротвердости при пересечении через границу раздела (рисунок 5.3).

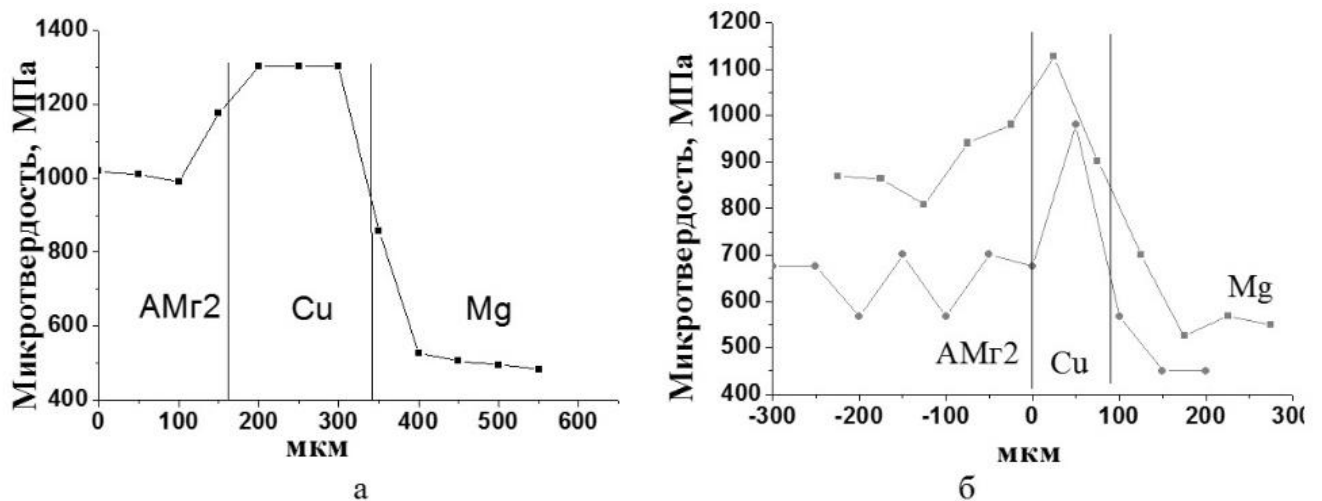


Рисунок 5.3 – Влияние деформационно-термических обработок на изменение микротвердости при пересечении через интерфейс тройного композита: а – экструдированный пруток $\varnothing 6$ мм; б – пруток $\varnothing 3$ мм, полученный гидроэкструзией (■) или волочением (●)

Поскольку микротвердость волокон одинакова по толщине, переменные значения твердости вблизи границ раздела соответствуют диффузионным слоям. Так, микротвердость на Al/Cu границе растет, но вблизи границы с магнием она начинает снижаться (рисунок 5.4а). Согласно полученным дюрOMETрическим данным, в Al/Cu/Mg-композитном прутке диаметром $\varnothing 6$ мм ширина диффузионного Al/Cu-слоя составляет 100 мкм, а ширина Cu/Mg-границы – около 80 мкм (рисунок 5.3а). Уменьшение диаметра композитного образца от 6 до 3 мм приводит к уменьшению толщины волокон, в результате чего изменяется ширина всех диффузионных слоев (рисунок 5.4б). При этом микротвердость компонентов в деформированных на разные степени образцах композита практически не

изменяется. К примеру, в проволоке $\varnothing 3$ мм, которая была получена гидроэкструзией и волочением, микротвердость разных компонентов имеет следующие значения: в Al-матрице она составляет $850 \div 1000$ МПа, в Cu-оболочках: от 1100 до 1300 МПа, в Mg-волокнах: около 550 МПа. Введение промежуточного отжига между деформационными обработками приводит к небольшому снижению микротвердости компонентов композита: на $100 \div 150$ МПа.

Изучение фазового состава диффузионных слоев позволило установить, что на Al/Cu-интерфейсе образуется тонкий (не более 2 мкм) слой интерметаллидов на основе алюминия и меди: AlCu и Al₂Cu (рисунок 5.4).

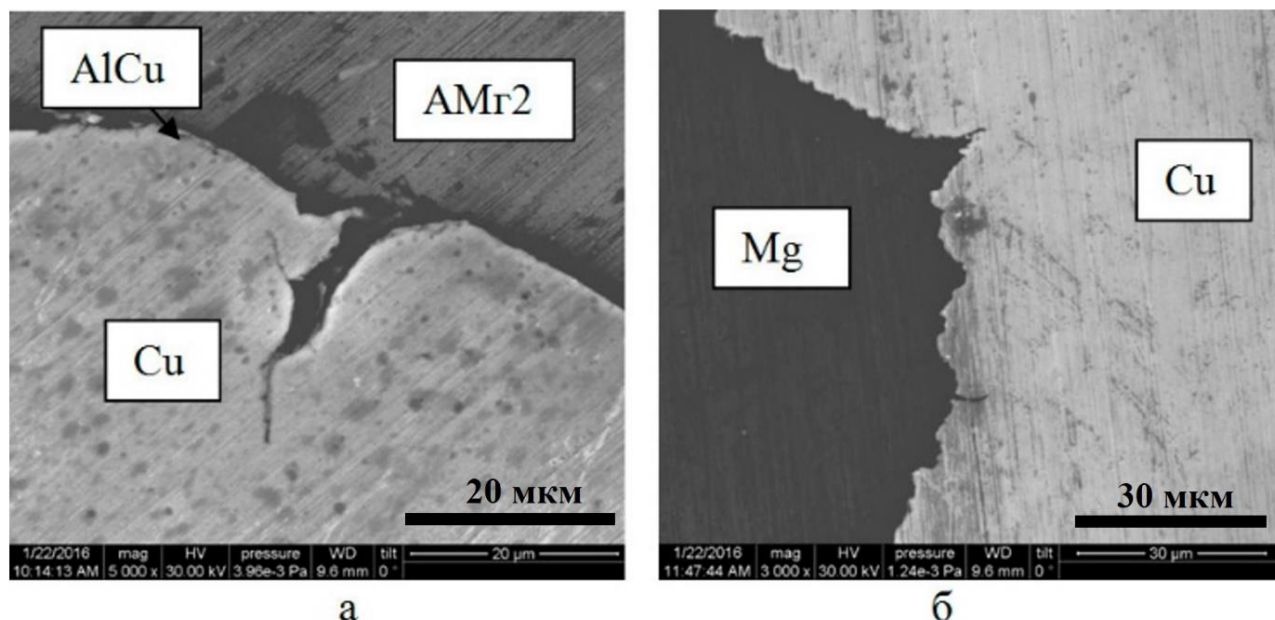


Рисунок 5.4 – Морфология границ раздела Al/Cu (а) и Cu/Mg (б)

Разрушение слоев хрупких интерметаллидов на границе раздела алюминия и меди в процессе деформации приводит к образованию пор и трещин, которые четко выявляются на СЭМ снимках, полученных во вторичных электронах (рисунок 5.4а). Отметим, что после полировки композита поверхность Al/Cu-раздела на нем выглядит достаточно гладкой. В отличие от нее, граница между медью и магнием состоит из гребней и впадин, глубина некоторых из них достигает 5 мкм (рисунок

5.4б). Это объясняется большим различием прочностных свойств соседних металлов: значительно более мягкий магний полируется быстрее меди.

На границе алюминиевой матрицы с медью формируется диффузионный слой толщиной около 4 мкм. В таблице 5.2 указано содержание элементов в разных точках Al/Cu-границы. Полученные результаты свидетельствуют о формировании на границе раздела неравновесного пересыщенного твердого раствора на Al-основе.

Исследование, проведенное на Cu/Mg-границе, выявило образование в Mg-волокне диффузионного слоя толщиной около 1 мкм с переменной концентрацией Cu. Каких-либо интерметаллидных фаз на Cu/Mg-границе не обнаружено.

Таблица 5.2 – Содержание компонентов на границе Al/Cu

№	Компоненты композита					
	Al		Cu		Mg	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
т. 1	33,5-47,2	54,3-69,5	66,5-52,8	45,7-31,5	0	0
т. 2	85,8	91,4	11,4	5,2	2,8	3,4
т. 3	97,2	96,6	0	0	2,8	3,4
т. 3 соответствует средней концентрации компонентов в сплаве АМг2.						

Экструдированный пруток Ø3 мм был подвергнут волочению с промежуточным отжигом при 320 °С, 2 ч, в результате чего была получена Al/Cu/Mg-композитная проволока Ø1,5 мм. В процессе волочения произошло уменьшение диаметра Mg-волокна и окружающей его Cu-оболочки до 100 и 40 мкм, соответственно (рисунок 5.5а).

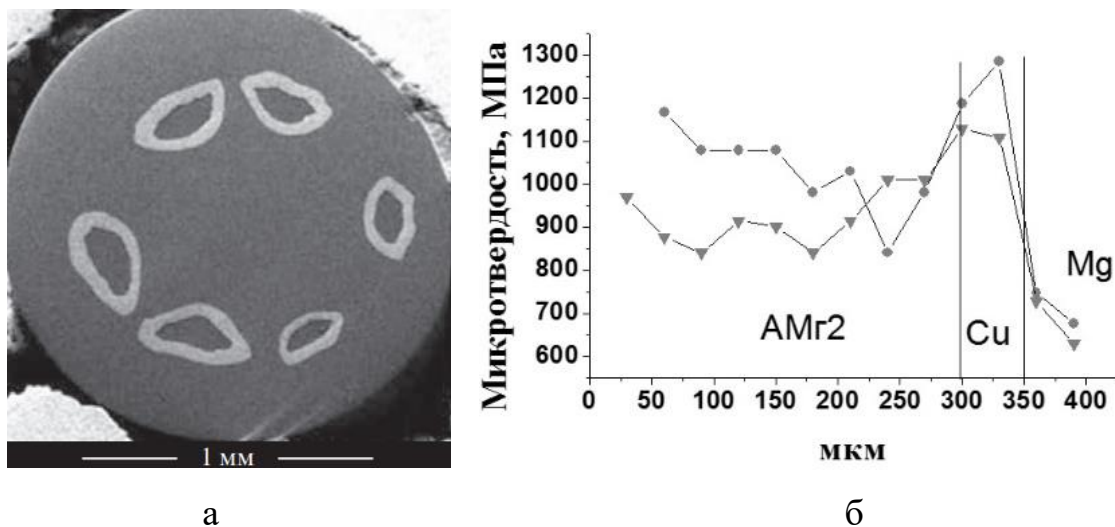


Рисунок 5.5 – СЭМ-изображение поперечного сечения Al/Cu/Mg-композитной проволоки Ø1,5 мм (а) и изменение микротвердости на ее интерфейсах (б) после волочения (●) и после волочение+отжиг (▼)

Кроме того, волочение вызывает деформационное упрочнение композита, что проявляется в росте твердости его компонентов: Al-матрицы до 1100 МПа; Cu-оболочки до 1250 МПа и Mg-волокон до 670 МПа (рисунок 5.6б можно сравнить с данными на рисунке 5.3). Здесь также можно заметить, что в результате волочения форма волокон композита заметно искажилась: они перестали быть круглыми. Как уже было описано выше (при описании структуры Cu/2730Mg-композита на рисунке 3.4), волочение сопровождается сильным тангенциальным течением материала.

В ходе пластической деформации прутка от Ø3 мм до Ø1,5 мм происходит активное протекание твердотельных реакций на всех интерфейсах. К примеру, по обе стороны от Cu-оболочки выявляются диффузионные слои (т.е. на границах как с алюминием, так и с магнием). На Al/Cu-границе обнаружен тонкий (около 1 мкм) слой повышенной твердости. Поскольку содержание меди в нем составляет 30-35 ат. %, можно предположить, что твердость этому слою обеспечивает интерметаллид CuAl_2 . При смещении от этой границы вглубь Al-матрицы содержание меди в ней снижается до 1-2%.

В свою очередь, на Cu/Mg-интерфейсе обнаружено формирование двух тонких слоев, которые имеют разную травимость. Слой со стороны меди имеет толщину 1,5-2 мкм и демонстрирует твердость 1000-1100 МПа. Слой со стороны магния имеет большую толщину (от 5 до 6 мкм), но меньшую твердость 700 МПа. На основе фазовой диаграммы Cu-Mg и с использованием полученных выше результатов можно сделать вывод, что на Cu/Mg-интерфейсе обнаружены два подслоя, состоящие из интерметаллидов Cu_2Mg и CuMg_2 [54].

Толщина диффузионных слоев на Cu/Mg-границе может быть определена по изменению концентрационных зависимостей меди и магния до и после отжига (рисунок 5.6). Исходя из данных на рисунке 5.6б, диффузионный слой на Cu/Mg границе имеет ширину около 10 мкм.

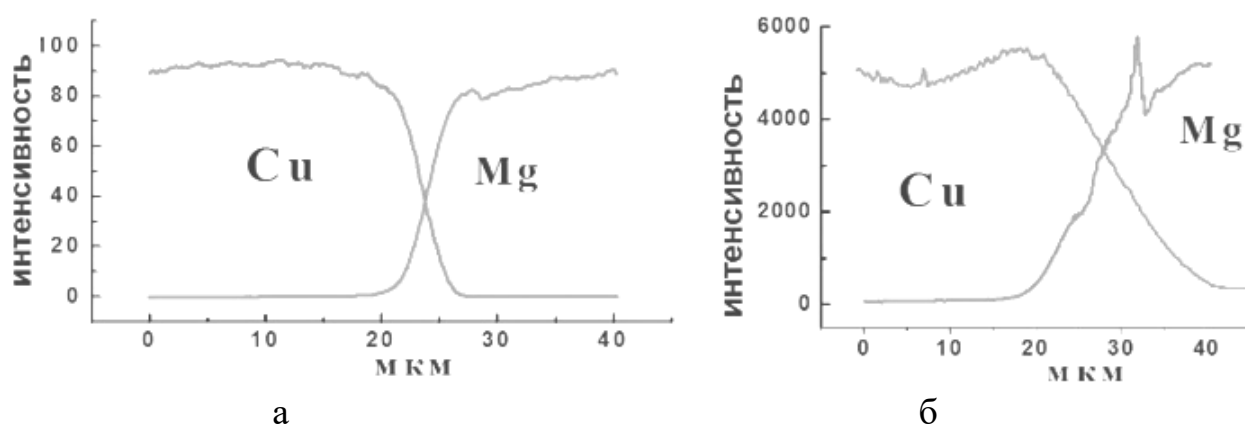


Рисунок 5.6 – Концентрационные зависимости компонентов композита на Cu/Mg-границе в экструдированном образце $\varnothing 1,5$ мм (а) и после его отжига при 320 °С в течение 2 часов (б)

5.2.2 Влияние отжига на структуру Al/Cu/Mg-композита

Для термообработки экструдированного композита использовались две температуры: 200 °С и 320 °С в течение 2 часов. Как было описано выше (рисунки 5.4б и 5.6б), отжиги приводят к снижению твердости всех компонентов тройного композита на 50-200 МПа. Изучение микроструктуры подтвердило, что

разупрочнение композита сопровождается процессами рекристаллизации его компонентов (рисунок 5.7). К примеру, в Mg-волокне отожженного композита наблюдается рекристаллизованная структура со средним размером зерна около 16 мкм. Отметим, что по сравнению с исходным, деформированным состоянием (рисунок 5.7а) отжиг привел к увеличению размера зерна приблизительно в 6,5 раз. В результате термообработки в структуре медной оболочки также происходят изменения, что, в первую очередь, выявляется по появлению двойников отжига (рисунок 5.7г). Зерна при этом становятся равноосными, их размер увеличивается до $\sim 15\div 20$ мкм.

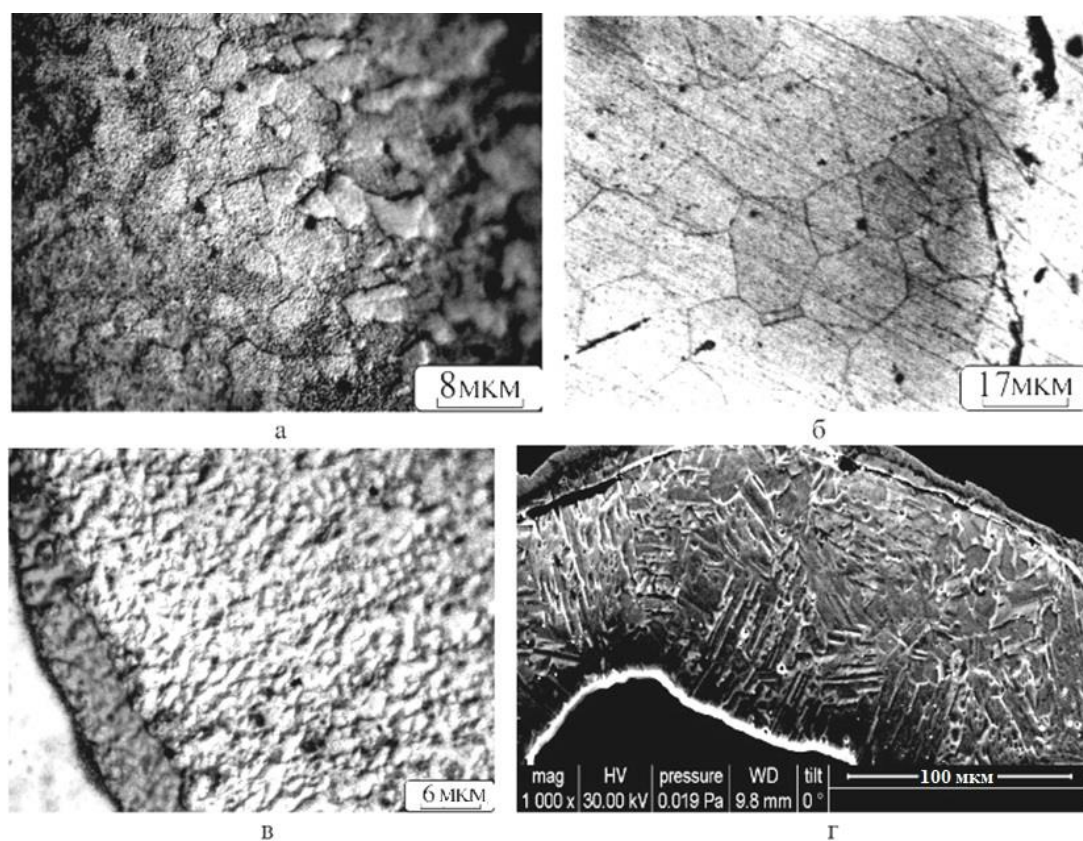


Рисунок 5.7 – Микроструктура магниевого волокна (а, б) и медной оболочки (в, г) в деформированном состоянии (а, в) и после отжига при 320 °С, 2 час (б, г)

Исследованием установлено, что низкотемпературный отжиг (200 °С, 2 ч) практически не изменяет толщину и фазовый состав диффузионных слоев [107]. В

свою очередь, при повышении температуры отжига до 320 °С процессы диффузии и массопереноса значительно ускоряются, что приводит к увеличению толщины диффузионных слоев в несколько раз. К примеру, как следует из сравнения рисунка 5.6а с рисунком 5.6б, в результате отжига при 320 °С в течение 2 часов толщина диффузионного слоя на Cu/Mg-границе композита возрастает в два раза (от 10 мкм до 20 мкм).

5.2.3 Электрические и механические свойства Al/Cu/Mg-композита

Вне зависимости от исходного состояния, на температурной зависимости электросопротивления образцов Al/Cu/Mg композита при нагреве до 300 °С наблюдается линейный рост электросопротивления (кривые 1 и 2 на рисунке 5.8).

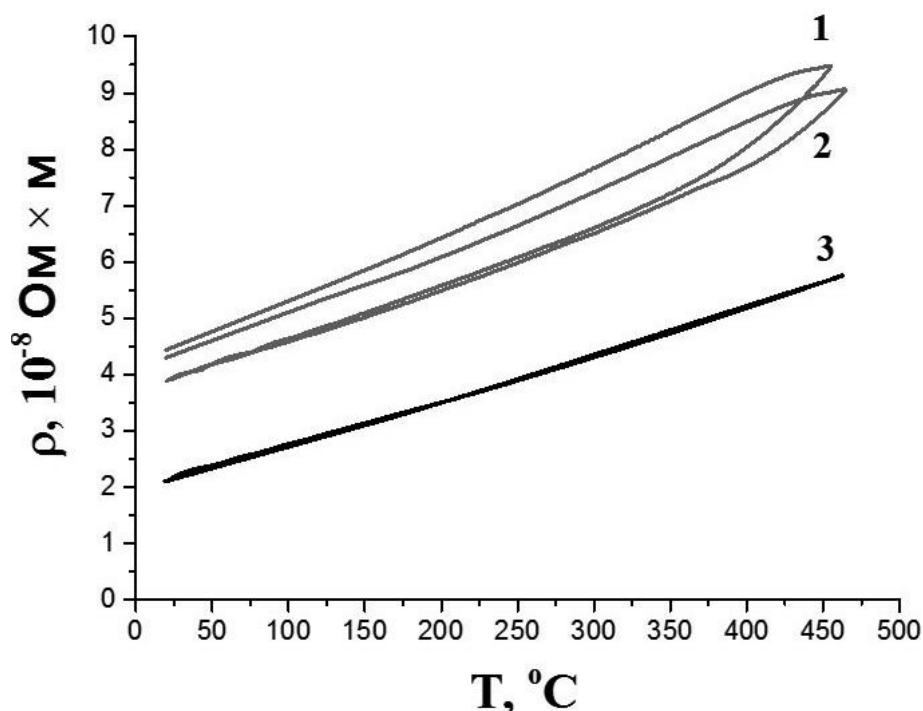


Рисунок 5.8 – Температурные зависимости удельного электросопротивления отожженного (1) и деформированного (2) образцов Al/Cu/Mg-композита, а также двойного Cu/Mg-композита (3), полученные при нагреве и охлаждении со скоростью 120 °С/час

При дальнейшем повышении температуры зависимость отклоняется от линейной и электросопротивление образцов начинает достаточно быстро возрастать. В свою очередь, при охлаждении образца от 460 до 440 °С, на температурной зависимости электросопротивления наблюдается плато. Все обнаруженные особенности являются откликами на перестройку структуры Al/Cu/Mg-композита. Поскольку на температурной зависимости электросопротивления Cu/1Mg-композита каких-либо особенностей не зафиксировано (3 на рисунке 5.8), можно утверждать, что поведение электросопротивления при нагреве Al/Cu/Mg-композита в основном контролируется процессами, происходящими на Al/Cu-интерфейсе. Вероятно, именно формирование новых фаз на интерфейсах в процессе термообработки приводит к тому, что удельное электросопротивление деформированного образца несколько ниже.

Результаты механических испытаний на растяжение образцов Al/Cu/Mg-композита в различных структурных состояниях приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Механические свойства Al/Cu/Mg-композита

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ ,%
Гидроэкструзия (образец Ø1,9 мм)	277	326	5
Гидроэкструзия + отжиг 320 °С, 2 ч	100	254	20
Гидроэкструзия + отжиг + волочение до Ø1,5 мм	254	337	3
Гидроэкструзия + отжиг + волочение + отжиг	100	253	19

Образец Al/Cu/Mg-композита, полученный в результате гидроэкструзии, имеет самые высокие прочностные свойства. Отжиг такого, сильно деформированного образца, при температуре 320 °С в течение 2 часов приводит к снижению его предела текучести с 277 до 100 МПа, пластичность при этом повышается до 20%. Последующая за отжигом деформация волочением от Ø1,9 мм

до $\varnothing 1,5$ мм (т.е. на $\sim 40\%$) практически восстанавливает прочностные свойства материала, повышая его предел текучести до $\sigma_{0,2}=254$ МПа. Отметим, что предел прочности отожженного образца $\varnothing 1,5$ мм составляет 253 МПа, что, согласно ГОСТ 4784-2019 на 63 МПа выше прочности проволоки из сплава АМг2 [141]. Показатели удлинения до разрыва (δ) у композита и сплава АМг2 практически одинаковые и находятся на уровне 19-23%.

5.3 Эволюция структуры и свойств Cu/Al/Mg-композита в процессе деформационно-термических обработок

В ходе проведенного исследования Al/Cu/Mg-композита было установлено, что его термическая стабильность недостаточна. К примеру, нагрев этого композита выше 550 °С приводит к его полному разрушению; при этом внутренние Cu/Mg-волокна оголяются, и на них повисают капли эвтектики на основе интерметаллида Al_2Cu . На основе полученных данных было решено изменить последовательность слоев тройного композита, сделав медь в качестве наружной оболочки. Можно ожидать, что наружный медный слой будет обеспечивать высокую электропроводность такого композита. Кроме того, из трех компонентов Cu/Al/Mg-композита медь имеет самую высокую температуру плавления. Поэтому можно предположить, что эвтектики и интерметаллиды на основе Cu-Al и Al-Mg, образующиеся при нагреве в центральной части этого композита, могут эффективно повысить его прочностные свойства. Композит с такой последовательностью слоев будет обозначаться ниже как: Cu/Al/Mg.

5.3.1 Получение биметаллического Al/7Mg-композита и тройного Cu/Al/Mg-композита

Для получения тройного Cu/Al/Mg-композита сначала был сформирован двойной Al/7Mg-композит. Используемая для этого методика полностью повторяет процесс получения Cu/7Mg-композита, который был подробно описан выше (см. рисунок 3.1). Сначала в цилиндрическом прутке из сплава AlMg2 диаметром 19,7 мм было просверлено 7 отверстий Ø3 мм: 6 отверстий по радиусу, на равном расстоянии друг от друга, и одно – в центре. В эту Al-матрицу было вставлено 7 Mg-прутков диаметром 3мм. Затем эта сборка последовательно подвергалась гидроэкструзии через матрицы Ø10, Ø6, Ø4 и Ø1,95 мм при комнатной температуре. После каждого этапа гидроэкструзии прутки биметаллического композита отжигались при температуре 350°C в течение 2 часов. Фото поперечного сечения экструдированного прутка Ø1,95 мм Al/7Mg-композита представлено на рисунке 5.9.

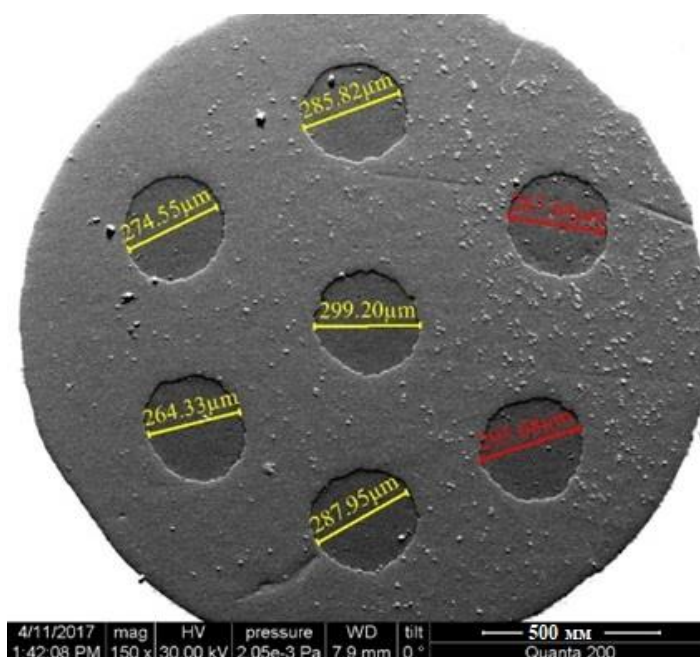


Рисунок 5.9 – Макроструктура Al/7Mg-композита Ø1,95 мм

Затем был взят медный контейнер диаметром 21,5 мм с внутренним отверстием $\varnothing 12$ мм. В это отверстие плотно вставлялось 420 отрезков тонкой композитной проволоки $\varnothing 0,5$ мм, изготовленной из Al/7Mg-композита. Внешний вид полученной сборки Cu/Al/Mg-композита, подготовленной для гидроэкструзии, приведен на рисунке 5.10.

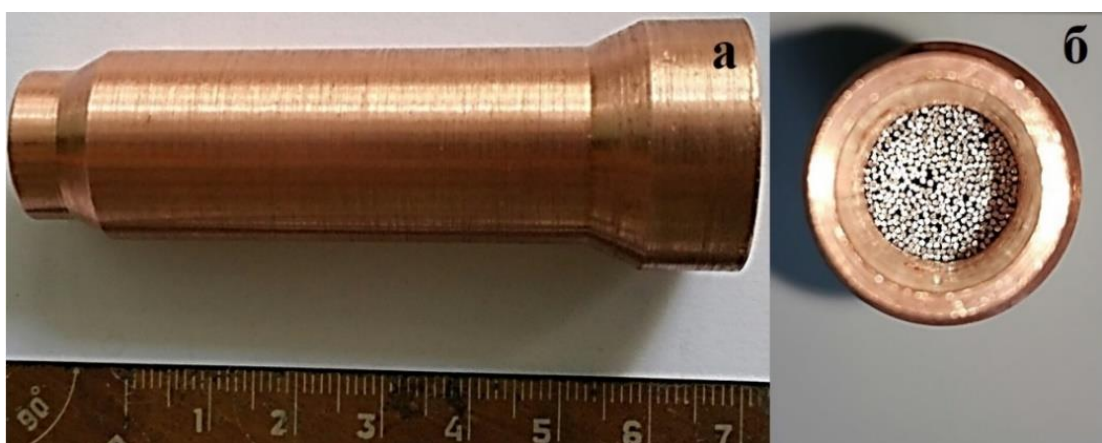


Рисунок 5.10 – Внешний вид заготовки Cu/Al/Mg-композита в продольном (а) и поперечном (б) направлениях

Отметим, что использование нами такого толстостенного медного контейнера (рисунок 5.10) вызвано особенностями использованной технологии. Поэтому пруток тройного Cu/Al/Mg-композита $\varnothing 16$ мм, полученный после первого этапа гидроэкструзии, был проточен на токарном станке до $\varnothing 13$ мм (т. е. Cu-стенка была уменьшена по толщине приблизительно в 2 раза). Затем деформация гидроэкструзией повторялась последовательно через матрицы $\varnothing 10$, $\varnothing 6$, $\varnothing 4$ и $\varnothing 2$ мм при комнатной температуре. После каждого этапа гидроэкструзии прутки отжигались при температуре 350°C в течение 2 часов. Для изготовления проволоки меньшего диаметра использовалось волочение с промежуточными отжигами при 350°C . Отжиги проводились в вакуумированных стеклянных ампулах.

5.3.2 Физико-механические свойства Al/7Mg- и Cu/Al/Mg-композитов

На рисунке 5.11а хорошо видно, что в прутке $\varnothing 6$ мм тройного Cu/Al/Mg-композита Cu-стенка имеет толщину около 1 мм. Остальной объем занимает Al-матрица (рисунок 5.11б), в которой содержится большое количество (всего их 2940 шт.) Mg-волокон диаметром около 7 мкм (рисунок 5.11в).

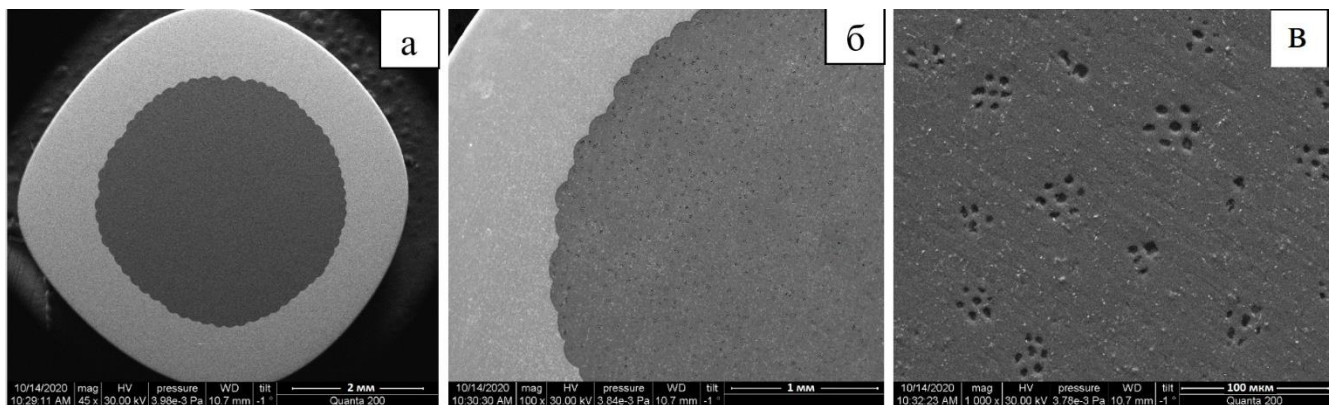


Рисунок 5.11 – СЭМ-изображение поперечного сечения экструдированного прутка Cu/Al/Mg-композита (а) и увеличенное изображение микроструктуры на (а): Al-матрицы в Cu-оболочке (б) и Mg-волокон в Al-матрице (в)

Исходя из площадей поперечных сечений компонентов, было вычислено содержание алюминия и магния в бинарном Al/7Mg-композите, а также меди, алюминия и магния в тройном Cu/Al/Mg-композите (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Содержание компонентов в композитах

Композит	Количество Mg-волокон	Объемная доля компонентов, %			Массовая доля компонентов, %			Атомная доля компонентов, %		
		Cu	Al	Mg	Cu	Al	Mg	Cu	Al	Mg
Al/7Mg	7	-	83,8	16,2		88,9	11,1	-	87,9	12,1
Cu/Al/Mg	2940	50,7	42,1	7,2	78,1	19,7	2,2	60,1	35,6	4,3

Затем, на основе объемных долей компонентов были рассчитаны плотности обоих композитов. Результаты этих расчетов близки к экспериментальным значениям (таблица 5.5). С использованием известных методов [96, 98], данные в таблице 5.4 позволяют теоретически оценить удельное электросопротивление и прочностные свойства бинарного и тройного композитов. Вычисления ниже сделаны только для деформированных композитов.

Таблица 5.5 – Физико-механические свойства исследованных композитов в деформированном состоянии

Композит		Al/7Mg	Cu/Al/Mg
Плотность, г/см ³	Эксперимент	2,50	6,10
	Расчет	2,51	6,00
Удельное электросопротивление, ρ , 10 ⁻⁸ Ом·м	Эксперимент	5,20	2,45
	Расчет	6,65	2,73
Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Эксперимент	211	404
	Расчет	296	323

Удельное электросопротивление (ρ) композитов оценивалось с использованием известной формулы параллельно соединенных проводников, как это было сделано нами выше применительно к Cu/Mg-композитам (см. Приложение В и [96]). Как известно, для проведения этих оценок необходимо знать электросопротивление компонентов композита в близком структурном состоянии. Электросопротивление экструдированных образцов магния и меди уже было измерено нами выше (см. таблицу 3.4). Удельное электросопротивление сплава АМг2 в таком, сильно деформированном состоянии впервые измерено в данной работе и составляет: $\rho=7,11 \times 10^{-8}$ Ом·м. Согласно проведенным расчетам, значение удельного электросопротивления сильно деформированного Al/7Mg-композита составляет: $\rho=6,65 \times 10^{-8}$ Ом·м, что значительно отличается от экспериментальной

величины: $\rho=5,20 \times 10^{-8}$ Ом·м. Такое расхождение вполне можно объяснить деформационно-индуцированным формированием интерметаллидных фаз на Al/Mg-интерфейсах. Для проверки этого предположения необходимо проведение микроструктурных исследований.

Заметим, что теоретическая оценка и экспериментальная величина удельного электросопротивления тройного Cu/Al/Mg-композита также значительно отличаются ($\rho=2,73 \times 10^{-8}$ и $2,45 \times 10^{-8}$ Ом·м, соответственно). Здесь следует учитывать сильное влияние меди на электропроводность тройного Cu/Al/Mg-композита. Как известно, при параллельном соединении проводников основной вклад в проводимость обеспечивает проводник с наименьшим электрическим сопротивлением. Поэтому, даже при большой погрешности в оценке электросопротивления Al/Mg-сердцевины, экспериментальная и вычисленная величины электросопротивления тройного Cu/Al/Mg-композита будут достаточно близки вследствие большого содержания в нем меди. Напомним, что, согласно [96], использованный нами подход для оценки удельного электросопротивления хорошо работает только для биметаллических композитов.

Оценка пределов текучести деформированных композитов была произведена с использованием известного «правила смесей» (см. Приложение Б и [98]). Пределы текучести ($\sigma_{0,2}$) деформированных магния и меди были измерены нами ранее и составляют: 97 и 350 МПа, соответственно. Для выяснения механических свойств AMg2 (который используется нами в качестве Al-матрицы), были проведены механические испытания на растяжение экструдированных образцов. Полученный предел текучести составляет: $\sigma_{0,2}=330$ МПа. Результаты теоретических оценок пределов текучести Al/7Mg и Cu/Al/Mg-композитов также приведены в таблице 5.5.

Экспериментальные результаты, полученные при проведении механических испытаний образцов исследуемых композитов, вновь сильно отличаются от теоретических. Но здесь есть свои нюансы. К примеру, мы обратили внимание, что

введение магниевых волокон приводит к сильному снижению пластичности алюминиевой матрицы. Так, удлинение до разрыва (δ) высокопрочного экструдированного образца сплава АМг2 составляет: $\delta=12\%$. В свою очередь, Al/7Mg-композит имеет $\delta=2\%$. На основе этого результата можно предположить о формировании Al-Mg твердых растворов (или интерметаллических фаз) на интерфейсах в процесс гидроэкструзии. Конечно, эта гипотеза вновь требует подтверждения с применением микроструктурных исследований. Однако, деформационно-индуцированное формирование неравновесных твердых растворов неоднократно наблюдалось ранее в ходе сильных деформационных воздействий при изготовлении слоистых Al/Mg-композитов [142].

С практической точки зрения наибольший интерес представляют исключительно высокие прочностные свойства тройного Cu/Al/Mg-композита. Действительно, экспериментальный предел текучести ($\sigma_{0,2}=404$ МПа) превышает соответствующие характеристики любого из компонентов этого композита. Такой резкий рост прочностных свойств может быть вызван образованием в композитном материале каких-либо высокопрочных фаз.

5.3.3 Микроструктура экструдированных Al/7Mg- и Cu/Al/Mg-композитов

Дифрактограмма, приведенная на рисунке 5.12а, сделана с поперечного сечения экструдированного прутка Al/Mg-композита $\varnothing 1,95$ мм, показанного на рисунке 5.9. На фоне сильных отражений от алюминия и магния видны дополнительные пики от интерметаллидных фаз Mg_2Al_3 и $Mg_{17}Al_{12}$ (рисунок 5.12б). Как известно, интерметаллиды могут не только значительно повысить прочностные свойства композитов, но и ухудшить связь между компонентами на интерфейсах. Поэтому изучению формирования интерметаллидов на Al/Mg-интерфейсе посвящено достаточно много работ [112-116].

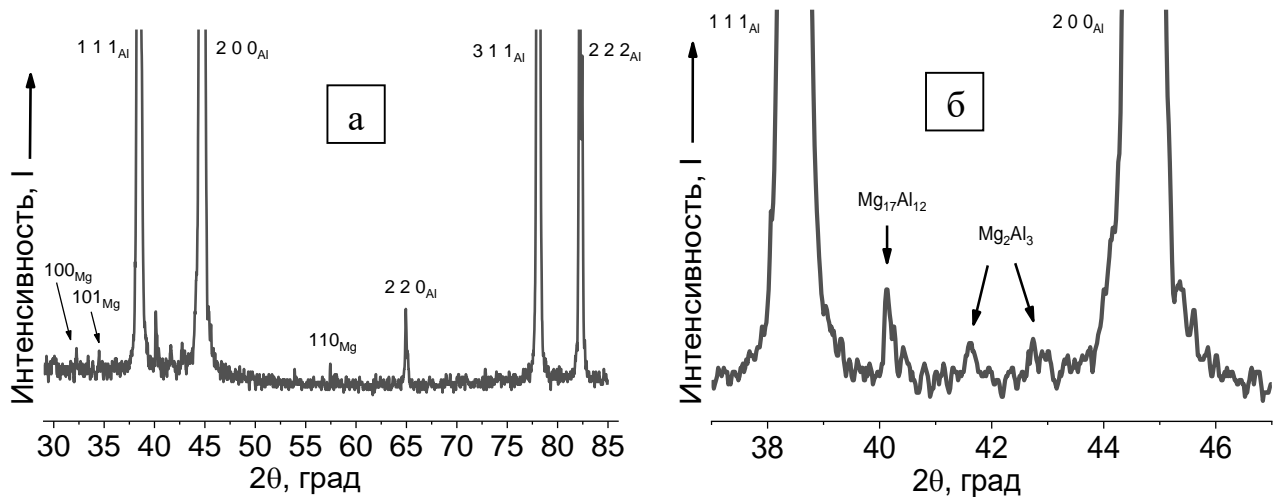


Рисунок 5.12 – Дифрактограмма, полученная с поперечного сечения экструдированного прутка Al/Mg-композита (а); визуализация отражений от интерметаллидных фаз на (а) в интервале углов 2θ от 37 до 48° (б)

Как правило, интерметаллические фазы Mg_2Al_3 и $Mg_{17}Al_{12}$ начинают формироваться в месте контакта магния и алюминия при температурах выше 300 °C [112]. Скорость их образования несколько различается: Mg_2Al_3 растет немного быстрее по сравнению с $Mg_{17}Al_{12}$. Также установлено, что образование этих интерметаллидов может иметь место и при комнатной температуре. Это происходит, к примеру, в процессе консолидации элементарных порошков методом КВД [43].

Вероятно, в наших экспериментах интерметаллиды успевали образоваться в течение промежуточных отжигов при изготовлении композитных прутков. Как было описано выше (см. главу 2 «Материал и методика»), прутки Al/Mg-композита отжигались после каждого этапа гидроэкструзии, а также при волочении в процессе получения проволоки. Отжиги происходили при температуре 350°C в течение 2 часов. Как следует из работы [112], такой температуры вполне достаточно для образования интерметаллидного слоя на Al/Mg-интерфейсе.

На рисунке 5.13а показана структура сильно деформированного Al/Mg-композита.

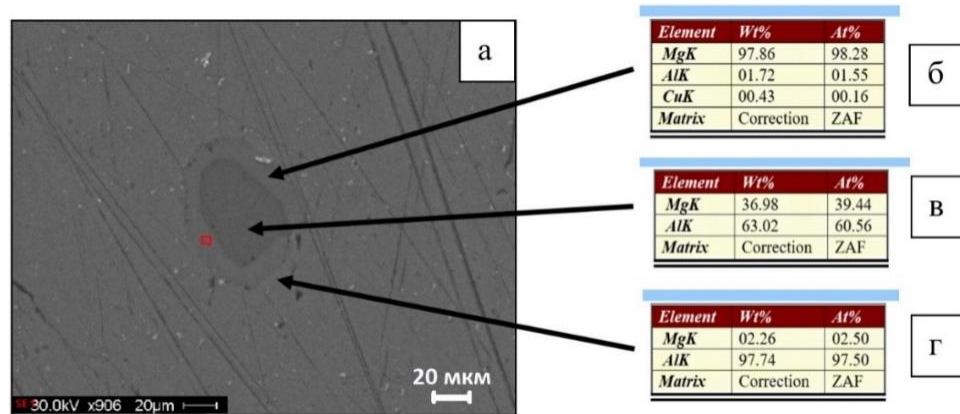


Рисунок 5.13 – СЭМ-изображение микроструктуры Al/Mg-композита (а) и результаты элементного анализа внутри Mg-волокна (б); на Al/Mg-интерфейсе (в) и в Al-матрице (г) вблизи границы раздела

На СЭМ-изображении хорошо видно, что на Al/Mg-интерфейсе сформировался слой новой фазы. Элементный анализ позволил установить, что вокруг Mg-волокна сформировался слой Mg_2Al_3 интерметаллида (рисунок 5.13в). Таким образом, результаты на рисунках 5.12 и 5.13 хорошо подтверждают друг друга. На основе полученных результатов можно утверждать, что некоторое расхождение теоретических оценок и экспериментальных значений прочности и электросопротивления исследуемых композитов можно объяснить формированием слоя из интерметаллидов на Al/Mg-интерфейсах.

5.3.4 Влияние нагрева на электросопротивление композитов

Представляет интерес, как будет эволюционировать структура сильно деформированных композитов в ходе отжигов. Чтобы ответить на этот вопрос, было проведено резистометрическое исследование, которое, как известно [18, 30, 123, 124], является весьма информативной методикой выявления структурных превращений в различных материалах. На рисунке 5.14 приведены температурные зависимости электросопротивления, полученные в ходе нагрева и охлаждения

компози́тов. Здесь же для сравнения дана температурная зависимость электросопротивления сплава АМг2, который является основой обоих компози́тов.

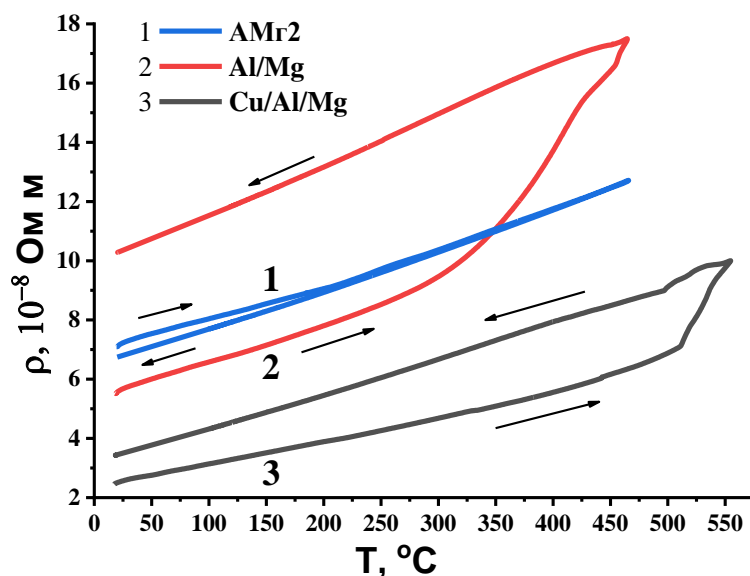


Рисунок 5.14 – Температурные зависимости электросопротивления, полученные при нагреве со скоростью 120 °С/час сильно деформированных образцов: сплава АМг2, $\eta=8,7$ (1); Al/Mg-композита, $\eta=12,4$ (2) и Cu/Al/Mg-композита, $\eta=20$ (3)

Интересно, что из исследованных материалов самое большое электросопротивление имеет сплав АМг2. Поведение его электросопротивления при нагреве типично для однофазных материалов, находящихся в сильно деформированном состоянии [123]. Дислокации, вакансии и другие дефекты, которые были генерированы в ходе предварительной деформации, повышают электросопротивление. При нагреве происходят процессы возврата/рекристаллизации, что приводит к некоторому снижению электросопротивления [124]. Опираясь на полученный график, можно утверждать, что эти релаксационные процессы в сильно деформированной структуре сплава АМг2 заканчиваются при нагреве приблизительно до 200°С. Поскольку скорость процессов релаксации сильно зависит от температурно-временных условий

обработки, очевидно, что этот вывод является правильным только при нагреве сплава АМг2 со скоростью 120 °С/час.

Как известно, легирование алюминия магнием приводит к значительному повышению электросопротивления. Это связано с сильным искажением кристаллической решетки алюминия, вызванным внедрением в нее атомов магния при твердорастворном упрочнении. Однако, при формировании Al/Mg-композита образования твердого раствора не происходит (в данном случае мы пренебрегаем процессами активного перемешивания компонентов в тонком слое на интерфейсе). Поэтому в Al/Mg-композите алюминиевая матрица и магниевые волокна существуют отдельно друг от друга и, фактически, являются параллельно соединенными проводниками. Электросопротивление экструдированной магниевой проволоки ($\rho = 4,83 \times 10^{-8}$ Ом·м) несколько ниже, по сравнению с деформированным сплавом АМг2. Как результат, введение 7 Mg-волокон в матрицу сплава АМг2 приводит к заметному снижению общего электросопротивления (с $7,11 \times 10^{-8}$ Ом·м до $5,20 \times 10^{-8}$ Ом·м).

В соответствии с фазовой диаграммой [111, 112], при температурах выше ~430 °С в сплавах Al-Mg формируются эвтектические смеси на основе интерметаллидов различных стехиометрий. Отклики от этих процессов хорошо отслеживаются по изменению температурной зависимости электросопротивления (2 на рисунке 5.14). В результате этих процессов, нагрев Al/Mg-композита до ~470°С с последующим охлаждением приводит к повышению его электросопротивления в 2 раза.

Электросопротивление тройного Cu/Al/Mg-композита является минимальным на рисунке 5.14. Его величина приблизительно соответствует электросопротивлению чистого алюминия. Если принять, что в процессе изготовления компоненты композита практически не перемешиваются, общее электросопротивление тройного композита можно оценивать как параллельное

соединение проводников. Таким образом, основной вклад в снижение электросопротивления Cu/Al/Mg-композита вносит медная оболочка.

Нагрев также вызывает повышение электросопротивления Cu/Al/Mg-композита. Очевидно, что в этом случае образование интерметаллидов происходит одновременно на двух интерфейсах. Поскольку доля магния в тройном композите значительно меньше, формирование эвтектик на Al/Mg-интерфейсе не вызывает такой значительный рост электросопротивления, как в биметаллическом композите (можно сравнить кривые 2 и 3 на рисунке 5.14). В свою очередь, формирование эвтектик на Cu/Al-интерфейсе начинается при температурах выше 550 °С [115, 116]. Поэтому резкий рост электросопротивления Cu/Al/Mg-композита при нагреве выше 510 °С связан, вероятнее всего, с формированием тройных соединений.

5.3.5 Влияние нагрева на микротвердость композита

Наблюдаемое на рисунке 5.14 повышение электросопротивления может быть откликом на формирование в исследуемых композитах большого количества мелких частиц различных интерметаллидных фаз, что должно привести к росту прочностных свойств на интерфейсах. Зависимость микротвердости исходно деформированного Cu/Al/Mg-композита от температуры отжигов в течение 1 часа показана на рисунке 5.15а. Измерения проводились в 5 различных областях (рисунок 5.15б). Область №1 – это медная матрица вдали как от наружной поверхности, так и от Cu/Al-интерфейса. В свою очередь, области вблизи Cu/Al-интерфейса обозначены на рисунке 5.15 как №2 (со стороны меди) и №3 (с Al-стороны). Алюминиевая матрица вдали от всех интерфейсов обозначена как №4. И, наконец, была сделана попытка измерить микротвердость на Al/Mg-интерфейсах (область №5). Измерение в данном случае осуществлялось путем укола непосредственно в магний, однако, размер индентора превышал диаметр Mg-волокон.

Исследование показало, что отжиг вызывает закономерное снижение микротвердости медной оболочки. Однако, при температурах выше 350 °С микротвердости как меди, так и алюминия вблизи Cu/Al-интерфейса начинают повышаться (зависимости 2 и 3 на рисунке 5.15). Увеличение микротвердости на Cu/Al-интерфейсе становится наиболее заметным при температурах выше 400 °С. В целом, полученные результаты подтверждают выводы работы [108]: отжиг вызывает рост микротвердости на Cu/Al-границе ввиду образования на ней интерметаллических соединений ($Al_4Cu_9 + Al_2Cu$).

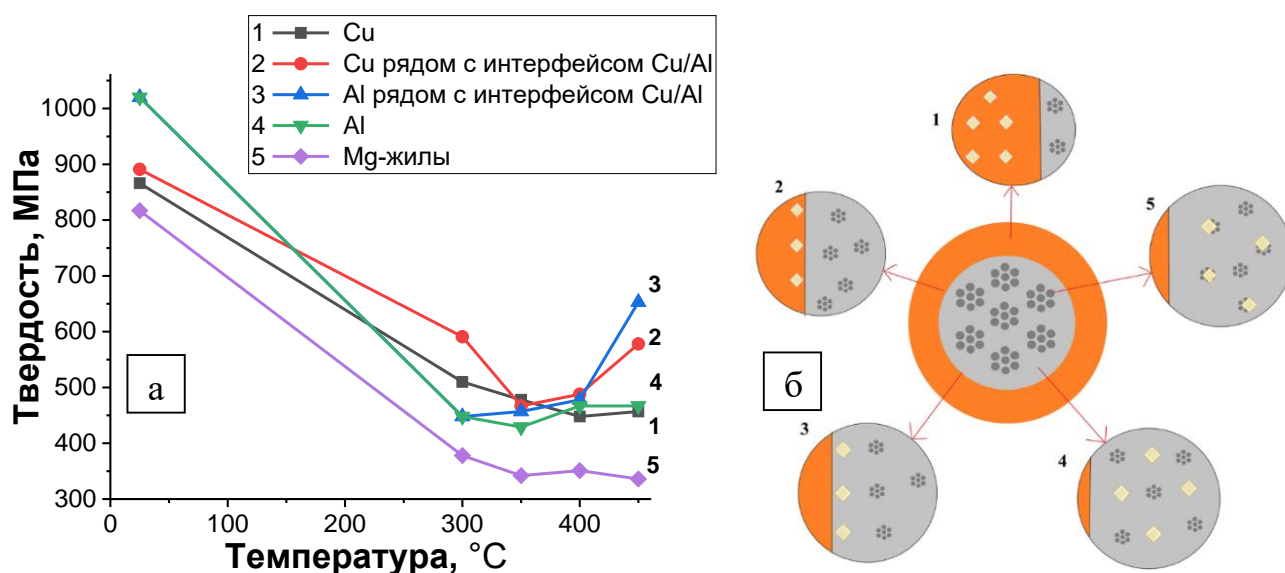


Рисунок 5.15 – Изменение микротвердости различных областей Cu/Al/Mg-композиата в ходе отжигов (а) и схема (б), показывающая нумерацию этих областей

Использованный нами в качестве матрицы алюминиевый сплав АМг2 не старится, поэтому нагрев может вызвать только снижение его микротвердости вследствие рекристаллизации. Действительно, микротвердости как алюминиевой матрицы, так и магниевых волокон также снижаются при нагреве. В то же время, выше нами было четко установлено формирование интерметаллидов на Al/Mg-

интерфейсах. Поэтому низкие значения микротвердости Mg-волокон после отжига в интервале 300-450 °C вызывают некоторые сомнения.

5.4 Изменение структуры Cu/Al/Mg-композита при отжигах

Исследованием установлено, что механизмы формирования структуры Cu/Al/Mg-композита сильно зависят от температуры отжига. При термообработке ниже 450 °C на интерфейсах композита происходят диффузионно-контролируемые твердотельные реакции. Нагрев выше 450 °C приводит к постепенному плавлению компонентов и образованию эвтектик.

5.4.1 Нагрев до 450 °C

Выше было показано, что отжиг Cu/Al/Mg-композита приводит к разнонаправленным трендам: микротвердость меди и алюминия снижается, а микротвердость на Cu/Al-границе начинает резко расти при температурах выше 400 °C. Мы полагали, что формирование интерметаллидов на Al/Mg-границе также вызовет повышение микротвердости, но проведенный эксперимент не подтвердил эти предположения (рисунок 5.15а). СЭМ-исследование структуры образцов отожженного композита позволило понять протекающие в нем процессы (рисунки 5.16 и 5.17). Установлено, что твердотельные реакции, которые проходят на Al/Mg-интерфейсе, приводят к образованию трещины внутри Mg-волокна. Это хорошо видно на рисунке 5.16а. График распределения элементов при EDS-сканировании показывает, что на месте Mg-волокна образовались соединения на основе алюминия и магния (рисунке 5.16б). Соотношение компонентов меняется от границы раздела к центру и вблизи трещины составляет: 40%Mg-60%Al, что полностью соответствует интерметаллиду Al_3Mg_2 [111, 112].

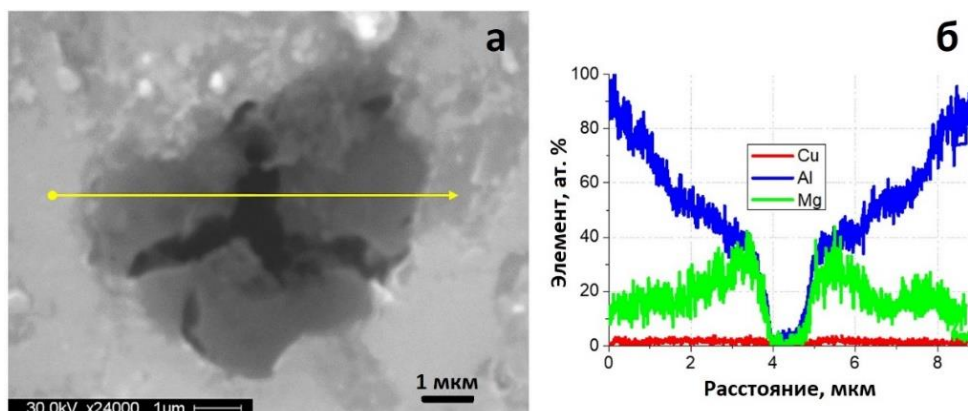


Рисунок 5.16 – СЭМ-изображение Mg-волокна в алюминиевой матрице (а) и график распределения элементов при EDS-сканировании (б), который соответствует желтой линии на (а)

Таким образом, ускоренная диффузия при повышенных температурах приводит к формированию внутри волокон твердых растворов и интерметаллидов различных стехиометрий, плотности которых превышает плотность чистого магния. Полученные результаты позволяют заключить, что формирование трещин внутри Mg-волокон вызвано усадкой. Аналогичное явление уже наблюдалось выше после низкотемпературных отжигов Cu/Mg-композитов. Более того, вдоль границы раздела медной оболочки и Al-матрицы также наблюдается трещина (рисунок 5.17).

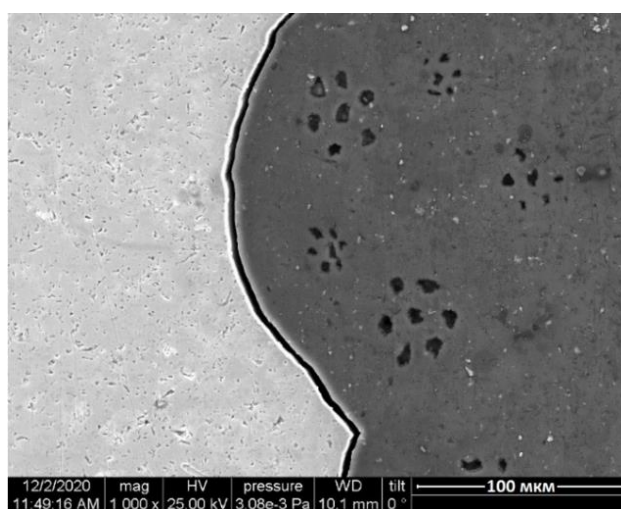


Рисунок 5.17 – Трещина на Cu/Al-интерфейсе

Следует отметить, что реакции, проходящие на Cu/Al-интерфейсе в процессе нагрева, были хорошо изучены ранее (см. обзор этих работ в [142]). Надежно установлено, что отжиг диффузионной Cu/Al-пары при 450 °С приводит к образованию интерметаллидов различных стехиометрий: θ -фаза (с номинальным составом: Al_2Cu), η_2 -фаза (AlCu) и γ_2 -фаза (Al_4Cu_9). Изменение температурно-временных условий обработки может привести к образованию дополнительных фаз [143]. Интерметаллидный слой на Cu/Al-интерфейсе ухудшает сцепление между металлическими компонентами композита, что приводит к образованию трещин. Более того, скорость диффузии атомов Al в медь превышает скорость диффузии атомов меди в алюминий. Это явление вызывает образование пор и трещин на интерфейсе и известно, как эффект Киркендалла.

Таким образом, нагрев Cu/Al/Mg-композита до 450 °С приводит к ускоренной диффузии и формированию новых интерметаллидных фаз на всех границах раздела. Однако, образующиеся при этом поры и трещины не способствуют повышению прочностных свойств материала. Действительно, проведенные нами механические испытания на растяжение Cu/Al/Mg-композита выявили падение предела текучести от $\sigma_{0,2}=404$ МПа (у деформированных образцов) до $\sigma_{0,2}=100$ МПа (у образцов, отожженных при температуре 450 °С, 1 час). При этом наблюдалось повышение удлинения до разрыва от 1 до 15%.

5.4.2 Нагрев до 650 °С

В соответствии с фазовой диаграммой системы Al-Mg, при нагреве выше 450 °С на границе раздела алюминиевой матрицы и Mg-волокон должно начинаться плавление с образованием эвтектик на основе интерметаллидов Al_3Mg_2 и $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. При повышении температуры до 550 °С можно ожидать эвтектических реакций на Cu/Al-границе с образованием интерметаллидов Al_2Cu (θ -фаза) и AlCu (η_2 -фаза). Действительно, все эти фазы обнаруживаются на рентгеновской дифрактограмме

(рисунок 5.18), полученной со шлифа Cu/Al/Mg-композита, отожженного при температуре 650 °С. Интересно, что на полученных дифрактограммах отсутствуют отражения от магния. Вероятно, магний полностью растворился в алюминии, образовав твердый раствор.

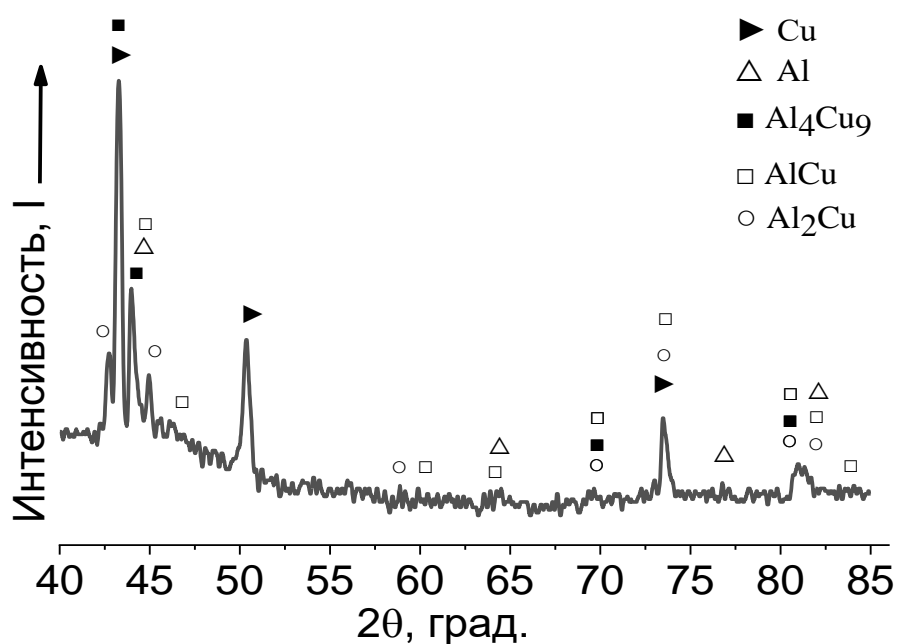


Рисунок 5.18 – Рентгеновская дифрактограмма, полученная с поперечного сечения проволочного образца Cu/Al/Mg-композита Ø1,5 мм

Проведенные СЭМ-исследования выявили очень сложную структуру, сформировавшуюся в Cu/Al/Mg-композите в результате отжига при 650 °С (Рисунок 5.19). На рисунке 5.19 хорошо видно, что внутри медной оболочки сформировалась одна сердцевина с эвтектической структурой. Здесь также приведены EDS-карты распределения элементов в данной области; таблица показывает распределение Cu, Al и Mg (в атомных и массовых процентах) в разных точках структуры (обозначены как P1-P15); гистограмма дает визуальное представление соотношения элементов в этих точках.

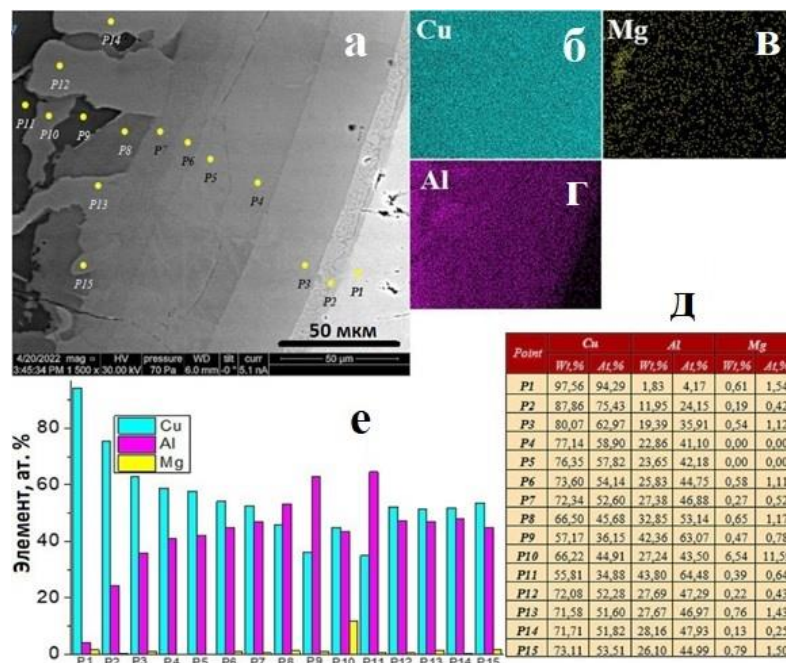


Рисунок 5.19 – Микроструктура, сформировавшаяся на Cu/Al-интерфейсе в результате нагрева Cu/Al/Mg-композита до 650 °С (а); EDS-карты распределения элементов (Cu, Mg, Al и Zn) в данной области (б-г); таблица содержания элементов (в атомных и массовых процентах) в точках, обозначенных на изображении от P1 до P15 (д), и гистограмма, построенная на основе таблицы (е)

Исследованием установлено, что между Cu-оболочкой и сердцевинной формируется несколько слоев разной толщины с различным соотношением меди и алюминия. С приближением к центру образца количество меди в микроструктуре закономерно снижается, а содержание алюминия возрастает. Отметим, что со стороны медной оболочки в приграничной области сформировался твердый раствор на основе меди с алюминием и магнием (точка P1). Содержание магния во всех элементах структуры незначительно и редко превышает 1 ат.%. Единственным исключением является точка P10, в которой обнаружено ~11 ат. %Mg. В целом, соотношение элементов в этой точке неплохо отвечает составу $\text{Cu}_6\text{Al}_5\text{Mg}_2$ (V-фаза в соответствии с работой [144]). Формирование нескольких слоев на Cu/Al-интерфейсе уже было отмечено ранее. К примеру, в работе [142]) между Al и Cu было зафиксировано 3 слоя (Al_2Cu , AlCu и Al_4Cu_9). В микроструктуре на рисунке

5.20 можно насчитать большее количество таких слоев. Это может быть связано с разными способами термообработок композитов. Действительно, в работе [142] Cu/Al-композиты отжигались при температурах 450 °С и 475 °С (т. е. ниже точек плавления эвтектик). В нашей работе отжиги производились при температуре 650 °С, что превышает не только температуру плавления эвтектик, но и Al-матрицы (вследствие введения в нее Mg-волокон).

Использование более высокого увеличения позволяет выявить наличие дополнительных слоев на границе Cu/Al. К примеру, примыкающий к меди слой, отмеченный на рисунке 5.19 точкой P2, имеет значительно более сложную структуру. Действительно, на рисунке 5.20 видно, что этот слой состоит из подложки и двухфазной структуры.

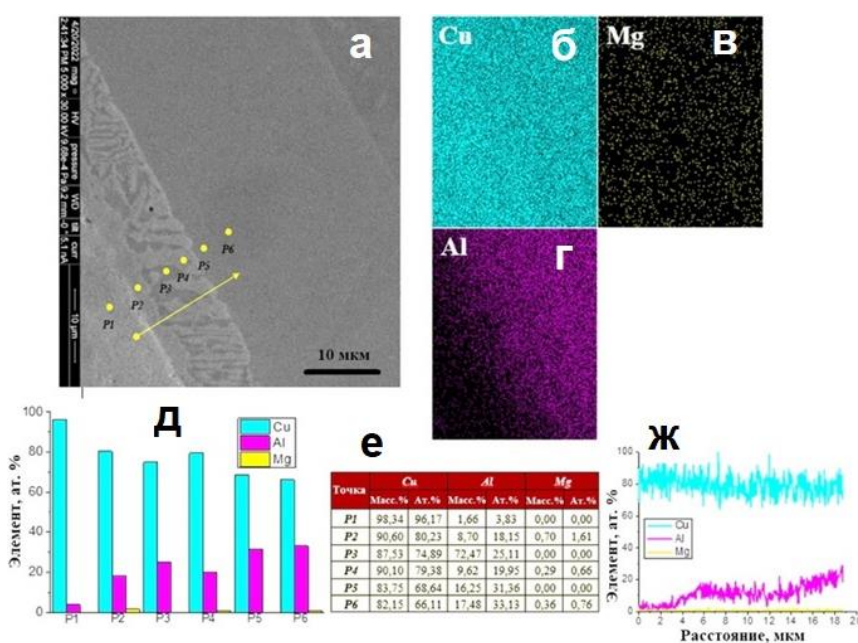


Рисунок 5.20 – Увеличенное изображение микроструктуры на Рис.5.19 вблизи Cu/Al-границы; EDS-карты распределения элементов в данной области (б-г); гистограмма (д) содержания Cu, Al и Mg в точках, обозначенных P1-P6 на (а); таблица содержания этих элементов в атомных и массовых процентах (е) и график распределения элементов (ж) при пересечении границы (вдоль желтой стрелки на (а))

Соотношение меди и алюминия в подложке полностью отвечает составу Cu(Al)-твердого раствора на пределе растворимости алюминия. К этой подложке примыкает эвтектическая структура, состоящая из ламелей интерметаллида Al_4Cu_9 (β -фаза), которые находятся в матрице из Cu(Al)-твердого раствора. Затем начинается достаточно толстый однофазный слой, состав которого хорошо соответствует β -фазе. В целом, структура с большим количеством слоев, которая сформировалась на Cu/Al-интерфейсе в результате расплава Cu/Al/Mg-композита, практически повторяет сложную и многофазную диаграмму состояния Cu-Al. Магний на формирование структуры практически не влияет.

Трещины, которые хорошо видны в интерметаллидном слое на рисунке 5.19, уже наблюдались ранее в Cu/Al-композитах [142]. Природа возникновения таких трещин связана с большой разницей коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) металлических компонентов композита и интерметаллидов, образующихся в результате нагрева. К примеру, КТЛР интерметаллида Al_4Cu_9 (γ_2 -фаза) практически в два раза меньше КТЛР алюминия. КТЛР интерметаллида AlCu (η_2 -фаза) еще меньше. При высокой температуре КТЛР всех компонентов структуры еще более увеличивается [142].

Сложная слоистая микроструктура, показанная на рисунках 5.19 и 5.20, формируется в ходе затвердевания Cu-Al расплава внутри Cu-оболочки при температурах около 450 °С. При этом сердцевина на основе алюминия имеет существенно больший КТЛР, чем окружающие ее слои из интерметаллидов. Образование кольцевых трещин в этих условиях помогает снять внутренние напряжения и поэтому вполне объяснимо.

5.4.3 Механические свойства Cu/Al/Mg-композита

Механические испытания на растяжение проволочных образцов тройного Cu/Al/Mg-композита показали, что свойства созданных нами тройных композитов

в основном определяются высокопрочной, но хрупкой сердцевиной, сформированной на основе сложного сочетания интерметаллических соединений алюминия и меди. Влияние пластичной медной оболочки на деформационное поведение композита минимально. Как результат, механические испытания не привели к получению сколь-либо интересных результатов. В деформированном состоянии (волочением на 75%) тройной композит имеет предел текучести $\sigma_{0,2}=404$ МПа, его удлинение до разрушения составляет $\delta=1\%$. Несмотря на очень низкое электросопротивление ($\rho=2,45 \times 10^{-8}$ Ом·м), материал с такими механическими свойствами не представляет практического интереса.

Отжиг деформированных образцов проводился по следующей схеме: нагрев до 650 °С со скоростью 120 °С/час с последующим охлаждением в печи (структура композита после такой термообработки была описана выше: см. рисунки 5.19 и 5.20). В результате такой обработки предел текучести тройного композита снизился до 100 МПа, пластичность повысилась до 15%. Отметим, что свойства отожженного композита в основном определяются медной оболочкой: хрупкая сердцевина композита теряет свою целостность в самом начале испытаний и в ходе последующего растяжения продолжает фрагментироваться (рисунок 5.21).

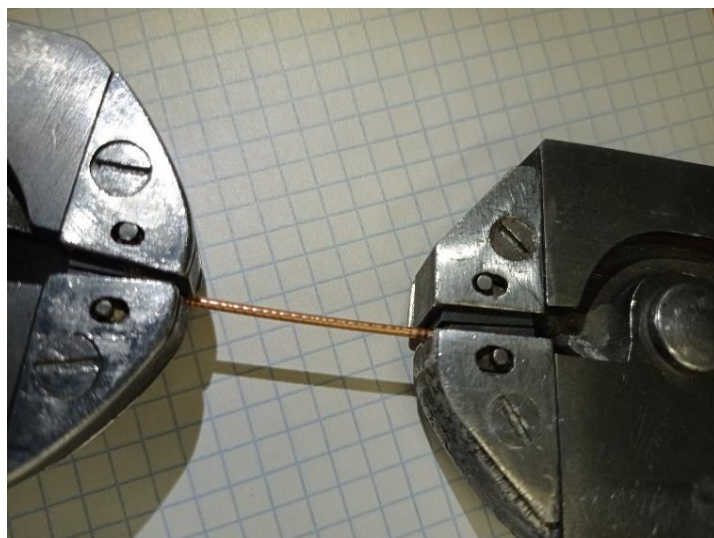


Рисунок 5.21 – Фотография композитного образца, который был растянут в испытательной машине

Разрушение сердцевинки образца в ходе испытаний четко фиксируется в процессе механических испытаний: на диаграмме появляется своеобразная «пила» (рисунок 5.22).

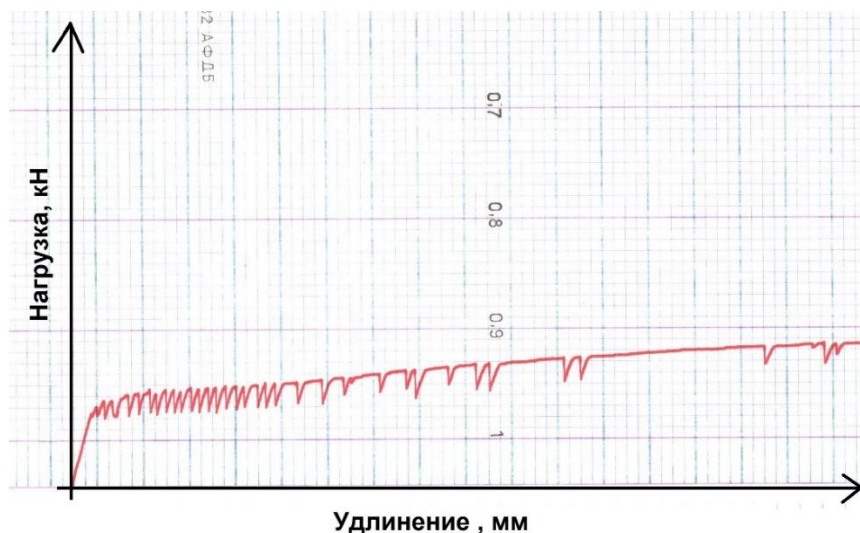


Рисунок 5.22 – Фотография диаграммной ленты, полученной в ходе испытания образца Cu/Al/Mg-композита, отожженного при температуре 650 °С

Как известно [85-88], для достижения композитным материалом повышенных прочностных свойств требуется достичь в нем совместной работы под нагрузкой пластичной матрицы и высокопрочной сердцевинки. Из полученных нами результатов механических испытаний следует, что в тройном Cu/Al/Mg-композите такого оптимального сочетания работы матрицы и сердцевинки не было достигнуто.

5.5 Обсуждение результатов, полученных в главе 5

Таким образом, в этой главе были получены и изучены два тройных композита, архитектура которых отличалась тем, что в одном из них в алюминиевую матрицу вставлялись прутки Cu/Mg-композита, а в другом – Al/Mg-волокна находились внутри медной оболочки.

Эксперименты, проведенные с полученными композитами, выявили преимущество Cu/Al/Mg-композита по сравнению с Al/Cu/Mg-композитом. Действительно, наружная медная оболочка обеспечивает Cu/Al/Mg-композиту пониженное электросопротивление: $\rho=2,45 \times 10^{-8}$ Ом·м (удельное электросопротивление Al/Cu/Mg-композита составляет: $\rho=3,83 \times 10^{-8}$ Ом·м). Кроме того, Cu/Al/Mg-композит имеет более высокие прочностные свойства (предел текучести деформированных композитов составляет: 277 МПа и 404 МПа, соответственно). Также отметим более высокую термическую стабильность Cu/Al/Mg-композита, который выдерживает нагрев до 650 °С (целостность Al/Cu/Mg-композита нарушается при ~450 °С). Однако, механические испытания обоих композитов не показали интересных для практики прочностных свойств.

На основе результатов проведенных механических испытаний можно сделать вывод, что объем медной оболочки недостаточен для обеспечения пластических свойств Cu/Al/Mg-композита. Эту проблему вполне можно решить некоторым усложнением архитектуры тройного композита. Приемлемый для этого подход был использован нами ранее, при изготовлении Cu/2730Mg-композита (см. рисунок 3.3). Объемную долю меди в тройном композите можно увеличить, поместив в медную оболочку несколько десятков тонких проволок из Cu/Al/Mg-композита. Отжиг такого композита также приведет к формированию Al-Mg-Cu эвтектик и интерметаллидов различных стехиометрий. Причем, подбором термообработок можно сформировать структуру типа сот, когда каждое из высокопрочных волокон окружено слоем меди, а все они связаны воедино наружной медной оболочкой. Можно предположить, что такая конструкция позволит в более полной мере реализовать потенциально высокие прочностные свойства тройного композита.

Очевидно, что такое изменение конструкции композита приведет к уменьшению поперечного размера Al/Mg-волокон. В этом случае структура сердцевины при отжиге композита будет иной, чем наблюдается на рисунке 5.19 (мы наблюдали такое явление при сравнении микроструктур Cu/1Mg- и Cu/400Mg-

композитов после одинаковых термообработок). На основе совокупности полученных результатов можно утверждать, что уменьшение диаметра Al/Mg-волокон приведет к упрощению набора фаз, наблюдаемых в сердцевине после отжига композита: в зависимости от температурно-временных условий обработки в структуре будет наблюдаться лишь несколько слоев различных фаз (как на рисунке 5.20) или только один слой.

Кроме того, изучение микроструктуры и фазового состава Cu/Al/Mg-композита после различных обработок показало, что содержание магния в нем чрезвычайно мало и практически никак не влияет. Этот результат наводит на мысль, что мы сильно усложнили конструкцию тройного композита: при его изготовлении совершенно не обязательно увеличивать количество магниевых волокон (что приводит к закономерному снижению объемной доли магния). Вероятно, на первом этапе изготовления Cu/Al/Mg-композита вполне достаточно поместить в медную оболочку пруток Al/7Mg-композита, а не несколько сотен тонких проволок из него, как мы делали (рисунки 5.10 и 5.11).

Выводы к главе 5

1. С точки зрения набора функциональных свойств (прочности, электропроводности и температурной стабильности), Cu/Al/Mg-композит является более предпочтительным по сравнению с Al/Cu/Mg-композитом.

2. В ходе изготовления тройных композитов (гидроэкструзия + волочение) происходит деформационно-индуцированное формирование новых фаз на всех границах раздела, что повышает прочностные свойства образцов.

3. Отжиг Cu/Al/Mg-композита при температуре 650 °C приводит к образованию на Cu/Al-интерфейсе сложной микроструктуры, которая состоит из нескольких слоев различных интерметаллидных фаз, последовательность которых соответствует фазовой диаграмме Cu-Al.

4. Для повышения пластических свойств Cu/Al/Mg-композита необходимо увеличить в нем содержание меди путем усложнения архитектуры композита: под Cu-оболочкой необходимо создать медную сетку, в ячейках которой находится Al/Mg-сердцевина.

5. Количество магния в исследованном Cu/Al/Mg-композите недостаточно для того, чтобы оказать существенное влияние на формирование его структуры и свойств в ходе термообработок.

Основные результаты, изложенные в данной главе диссертации, опубликованы в работах [A2, A10].

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работы является поисковым исследованием, в котором впервые был поставлен и дан ответ на вопрос: можно ли упрочнить медную матрицу введением в нее менее прочного материала (магниевых волокон). В ходе исследования было получено и изучено несколько биметаллических Cu/Mg-композитов с различным количеством тонких Mg-волокон, а также тройных Cu/Al/Mg-композитов с разной последовательностью слоев.

Результаты проведенного исследования представляют несомненный интерес с точки зрения разработки высокопрочных проводников электрического тока с низким удельным электросопротивлением. Впервые установлено, что Cu/Mg-композит, полученный введением в медную матрицу значительно менее прочных Mg-волокон, имеет более высокие прочностные свойства по сравнению с чистой медью. Показано, что искомое упрочнение можно осуществить двумя путями. Первый способ: использование сильной пластической деформации, в ходе которой прочностные свойства композитов аномально увеличиваются вследствие возрастания объемной доли интерфейсов, на которых реализуются деформационно-индуцированные процессы формирования новых фаз (твердых растворов и интерметаллидов). Второй способ: отжиг композитов выше температуры плавления эвтектик, которые могут образоваться на границах раздела компонентов. Это приводит к формированию высокопрочных интерметаллидов на месте волокон. Использование второго способа имеет одно ограничение: температура плавления оболочки композита должна быть выше температуры плавления эвтектик. Именно этим обстоятельством вызвана низкая температурная стабильность Al/Cu/Mg-композита, в отличие от которого медная оболочка Cu/Al/Mg-композита сохраняет его целостность до более высоких температур. Поскольку все исследованные композиты содержат достаточно много меди, их

электропроводность сохраняется на высоком уровне вне зависимости от использованного способа упрочнения.

В ходе нашего исследования не был рассмотрен еще один метод повышения прочностных свойств: пластическая деформация отожженных Cu/Mg-композитов. Поскольку такой метод упрочнения вполне прост, мы провели дополнительные эксперименты с нашими композитами. Наилучший результат был достигнут после деформации Cu/400Mg-композита, который предварительно был отожжен при 650 °C. После этой термомеханической обработки предел текучести образцов составил: $\sigma_{0.2} = 467$ МПа. Ранее, в работе [9], были определены пределы текучести Cu-Mg сплавов, содержащих 4,1, 8,1 и 23,1 ат. % Mg. Наибольший предел текучести ($\sigma_{0.2} = 570$ МПа) был получен в сплаве с максимальным содержанием Mg (однако, его электропроводность была минимальной и составляла ~20% IACS). Сплав Cu-4,1 ат.%Mg имел несколько меньший предел текучести ($\sigma_{0.2} = 459$ МПа). Таким образом, прочностные свойства деформированного Cu/400Mg-композита сопоставимы со сплавом Cu-4,1 ат.%Mg, но электропроводность композита (80% IACS) значительно выше, чем имеет сплав (50% IACS). Здесь возникает предположение, что объемная доля магния, введенная в Cu/400Mg-композит, значительно меньше оптимальной. Можно было бы увеличить количество магниевых волокон за счет медной матрицы (или использовать для экспериментов изготовленный нами Cu/2730Mg-композит). Однако, наши возможности по проведению экспериментов были сильно ограничены недостатком композитных образцов.

В процессе исследования нами проводилась теоретическая оценка физико-механических свойств всех полученных композитов. Проведенное затем сравнение результатов этих вычислений с экспериментальными данными показало, что точность вычислений минимальна, если объемные доли компонентов композита близки. К примеру, точность теоретической оценки плотности образцов увеличивается при значительном повышении содержания одного из компонентов.

В то же время выяснилось, что использованный подход для теоретической оценки прочностных свойств композитов (так называемое «правило смесей», см. Приложение Б), имеет достаточно много ограничений, и поэтому результаты таких расчетов следует использовать с большой осторожностью. Более того, проведенные механические испытания деформированных композитов обнаружили, что точность теоретической оценки прочности сильно зависит от объемной доли новых фаз, которые формируются на интерфейсах в ходе изготовления композитов. В свою очередь, известная формула вычисления электросопротивления параллельно соединенных проводников, которую мы использовали (см. Приложение В), позволила оценить электросопротивление композитов с приемлемой точностью.

Отметим, что исследованные в работе композиты могут представлять интерес не только в качестве проводников электрического тока. К примеру, установлено [105, 106], что интерметаллид CuMg_2 показывает весьма интересные свойства при абсорбции/десорбции водорода. В нашей работе были получены результаты, которые можно также использовать и в этом направлении. К примеру, на рисунках 4.6 и 4.7 показано, что в результате отжига при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ многочисленные каналы $\text{Cu}/400\text{Mg}$ -композита заполняются пористым CuMg_2 интерметаллидом. Очевидно, что использованная нами технология изготовления композитов позволяет регулировать количество Mg -волокон, а, значит, как количество каналов, так и объем образующегося интерметаллида, свойства которого по поглощению водорода превышают характеристики чистого магния.

Кроме того, проведенные нами дополнительные эксперименты показали, что полученные композиты можно использовать как исходный материал для получения длинных и тонких Mg -нитей, которые в настоящее время востребованы как биорастворимый шовный материал для хирургической медицины [145]. К примеру, Al -матрица с поверхности Al/Mg -композита может быть легко удалена путем погружения в плавиковую кислоту, в которой магний не растворяется. В

результате такой реакции остаются тончайшие и достаточно прочные Mg-нити, поперечный размер которых можно легко регулировать предварительной деформацией композита. Мы уже провели ряд экспериментов по определению физико-механических свойств полученных таким способом Mg-нитей диаметром менее 100 мкм.

Основываясь на полученных результатах, можно предложить следующие идеи. Отжиг Cu/Mg- или Cu/Al/Mg-композитов может привести к получению перспективного композитного материала с высокой прочностью и высокой проводимостью. Для того, чтобы достичь этого результата, необходимо иметь ввиду следующее. 1) Наши идеи повысить прочность исследованных композитов за счет увеличения в них количества Mg-волокон не нашли своего подтверждения. Поскольку отжиг приводит к плавлению Mg- или Al/Mg-сердцевины, количество Mg-волокон внутри композита играет второстепенную роль. Более того, увеличение диаметра Mg-волокон в тройном Cu/Al/Mg-композите может оказаться полезным с точки зрения повышения в нем содержания магния. 2) Соотношение объемных долей медной оболочки и магниевой (или Al/Mg) сердцевины во всех исследованных композитах не является оптимальным. Представляется, что соотношение Cu/Mg в биметаллических композитах необходимо изменить в пользу магния, уменьшив толщину медной оболочки. В свою очередь, количество меди в Cu/Al/Mg-композите недостаточно для реализации в нем высоких прочностных свойств сердцевины. Вероятно, архитектуру тройного композита необходимо усложнить путем создания медной сетки в теле композита (т. е. макроструктура тройного композита должна напоминать Cu/400Mg-композит на рисунке 4.1б). 3) Способом дальнейшего упрочнения композитов является пластическая деформация отожженных образцов. Это позволит дополнительно упрочнить медную оболочку, что даст возможность более полно реализовать высокий потенциал прочностных свойств интерметаллидной сердцевины. 4) Поскольку фазовый состав сердцевины отожженных композитов определяется скоростями

диффузии компонентов, микроструктура образцов сильно зависит не только от температурно-временных условий обработки, но также от толщины медных стенок и диаметра волокон. Поэтому следует учитывать, что образцы разного диаметра одного и того же композита после одинаковых термообработок будут иметь разные микроструктуры и отличающиеся физико-механические свойства.

Таким образом, в ходе проведенного исследования был не только получен ряд интересных результатов, но и поставлены задачи на будущее. Решение этих задач может привести в дальнейшем к разработке нового высокопрочного и электропроводного композитного материала.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Введение большого количества магниевых волокон в медную или алюминиевую матрицу позволяет получить высокопрочный композитный материал как за счет происходящего в ходе сильной деформации формирования твердых растворов на границах раздела компонентов, так и вследствие образования высокопрочных интерметаллидных фаз на месте Mg-волокон в результате последующего отжига.

2. Реализуемая в ходе гидроэкструзии сильная пластическая деформация Cu/Mg-композита приводит к постепенному растворению магниевых волокон в медной матрице с образованием деформационно-индуцированного неравновесного твердого раствора магния в меди, что обеспечивает деформированному композиту аномальное повышение прочностных свойств.

3. Отжиг Cu/Mg-композитов при температуре выше 450 °С изменяет их микроструктуру и физико-механические свойства: на месте магниевых волокон образуются высокопрочные интерметаллиды Cu_2Mg и/или CuMg_2 , а также эвтектики на их основе, состав и соотношение которых определяется температурой отжига. Твердость волокон при этом повышается в 10-15 раз.

4. Теоретические оценки физико-механических свойств Cu/Mg- и Cu/Al/Mg-композитов достаточно хорошо совпадают с экспериментальными результатами только при значительном превышении объемной доли одного из компонентов и отсутствии новых фаз на границах разделов.

5. Показано, что при конструировании композитных материалов с большим количеством металлических слоев следует располагать снаружи наиболее тугоплавкий из них. В качестве следующего слоя необходимо выбирать компонент, который формирует с металлом оболочки эвтектику с наиболее высокой температурой плавления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выполнение исследований по теме диссертационной работы не было бы возможным без помощи профессиональных, талантливых и близких людей, которые окружали меня на протяжении всего периода обучения в аспирантуре.

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю, заведующему лабораторией прочности ИФМ УрО РАН, доктору технических наук Волкову Алексею Юрьевичу за предложенную тему исследований, за возможность личного и профессионального роста в отличном коллективе, за заинтересованность в моем обучении и большую помощь в написании диссертации.

Выражаю глубокую признательность сотрудникам ИФМ УрО РАН: научному сотруднику Комковой Д.А., младшему научному сотруднику Глухову А.В., ведущему технологу Соколову А.Л., старшему научному сотруднику к.ф.м.н. Кругликову Н.А. и всему остальному коллективу лаборатории прочности за неоценимый вклад в мое обучение и за помощь при проведении исследований, д.т.н. Дегтяреву М.В., к.ф.м.н. Пилюгину В.П. и к.т.н. Дерягиной И.Л. за консультации и дружеские советы в процессе подготовки публикаций и докладов, а также при оформлении диссертационной работы. Выражаю глубокую благодарность безвременно ушедшему ведущему технологу лаборатории прочности Александрову А.В. за помощь в получении образцов композитов на лабораторной установке высокого давления.

Также я благодарю свою семью и родителей за поддержку. Всем большое спасибо!

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В работе применяются следующие обозначения и сокращения:

IACS – International Annealed Copper Standard, Международный стандарт отожженной меди;

ИПД – интенсивная пластическая деформация;

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка;

КВД – кручение под высоким давлением;

РКУП – равноканальное угловое прессование;

КМ – композитный материал;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

HV – Hardness Vickers, твердость по Виккерсу;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

МД – микродифракция;

EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

КТЛР – коэффициент температурного линейного расширения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Abnormally high strength and low electrical resistivity of the deformed Cu/Mg-composite with a big number of Mg-filaments / A.Yu. Volkov, B.D. Antonov, E.I. Patrakov, E.G. Volkova, D.A. Komkova, A.A. Kalonov, A.V. Glukhov // *Materials & Design*. – 2020. – Vol. 185. – P. 108276(12).

A2. Kalonov, A. Development, structure and properties of Cu/Mg and Al/Mg composite wires / A. Kalonov, A. Glukhov, A.Yu. Volkov // *Procedia Manufacturing*. – 2020. – Vol. 50. – P. 800 – 803.

A3. Волков, А.Ю. Сравнение экспериментальных данных и расчетных оценок прочностных и электрических свойств Cu/Mg-композитов с разным содержанием компонентов / А.Ю. Волков, А.А. Калонов // *Вектор науки ТГУ*. – 2018. – Т. 2. – С. 14 – 20.

A4. Калонов А.А., Получение, структура и свойства Cu/Mg-композитов / А.А. Калонов, А.Ю. Волков // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2018. – Т. 23. – С. 124 – 128.

A5. Структура и свойства Cu/Mg-композитов, полученных методом гидроэкструзии / А.Ю. Волков, А.А. Калонов, Д.А. Комкова, А.В. Глухов // *Физика металлов и металловедение*. – 2018. – Т. 119, № 10 – С. 1002 – 1011.

A6. Volkov, A.Yu. Cu/Mg-composites: processing, structure and properties / A.Yu. Volkov, D.A. Komkova, A.A. Kalonov // *Letters on Materials*. – 2019. – Vol. 9. – P. 517 – 522.

A7. Влияние интерфейсов на физико-механические свойства Cu/Mg-композитов / А. Ю. Волков, А. А. Калонов, В. А. Завалишин, А. В. Глухов, Д. А. Комкова, Б. Д. Антонов // *Физика металлов и металловедение*. – 2020. – Т. 121, № 6. – С. 628 – 634.

A8. Structure and properties of Cu/Mg composites after severe plastic deformation / N.A. Kruglikov, A.A. Kalonov, T.P. Tolmachev, M.G. Minin, G.A. Yakovlev, A.Yu. Volkov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466, № 1 – P. – 060021(6).

A9. Volkov, A.Yu. Effect of annealing on the structure, mechanical and electrical properties of Cu/Mg-composite wires / A.Yu. Volkov, A.A. Kalonov, D.A. Komkova // Materials Characterization. – 2022. – Vol. 183. – P. 111606(12).

A10. Эволюция структуры и свойств тройных Al/Cu/Mg композитов при деформационно-термической обработке / И. Г. Бродова, А. Ю. Волков, И. Г. Ширинкина, А. А. Калонов, Т. И. Яблонских, В. В. Астафьев, Л. В. Елохина // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 119, № 12. – С. 1271 – 1277.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осинцев, О. Е. Медь и медные сплавы: отечеств. и зарубеж. марки: справочник. 2-е изд., переработ. и доп. / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. – М.: Инновационное машиностроение, 2016. – 360 с.
2. Николаев, А.К. Хромовые бронзы / А.К. Николаев, А.И. Новиков, В.М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
3. Цветные металлы и сплавы: учебное пособие / Т.В. Мальцева, Н.Н. Озерец, А.В. Левина, Е.А. Ишина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 176 с.
4. Логинов, Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: учебное пособие / Ю.Н. Логинов. 2-е изд., стер. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 136 с.
5. Accelerating heterogeneous nucleation to increase hardness and electrical conductivity by deformation prior to ageing for Cu-4 at. % Ti alloy / Z.H. Seung, S. Satoshi, H.A. Jee, C. Eun-Ae, C. Minah, K. Yusuke, K. Kwangho, L. Jehyun // Philosophical Magazine Letters. – 2019. – Vol. 99, № 8. – P.275 – 283.
6. Гуляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., переработ и доп. / А.П. Гуляев. - М.: Металлургия, 1986. – 544с.
7. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей, Е.В. Лысова - Москва: Наука, 1979. – 248 с.
8. Kazunari, M. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity / M. Kazunari, I. Yuki, M. Hirotaka, M. Hiroyuki // Scripta Materialia. – 2013. – Vol. 68, № 10. – P.777–780.
9. Microstructural design of new high conductivity – high strength Cu-based alloy / S. Gorsse, B. Ouvrard, M. Goune, A. Poulon-Quintin // J. Alloys and Compounds. - 2015. – Vol. 633. – P. 42 – 47.
10. Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of Conform-produced Cu–Mg alloys / C. Zhu, A. Ma, J. Jiang, J.

Jiang, X. Li, D. Song, D. Yang, Y. Yuan, J. Chen // *J. Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 582. – P. 135 – 140.

11. Mechanical and electrical responses of nanostructured Cu–3 wt % Ag alloy fabricated by ECAP and cold rolling / G.K. Young, N. Seung, U.L. Byung, H.S. Dong // *J. Alloys Compounds*. 2010. – Vol. 504, № 1. – P. S448 – S451.

12. Чембарисова, Р.Г. Влияние структурных факторов на прочность и электропроводность объемных наноструктурных медных сплавов / Р.Г. Чембарисова, И.В. Александров, А.М. Ямилева // *Журнал технической физики*. – 2019. – Т. 89, № 2. – С. 192 – 201.

13. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 408 с.

14. Effect of Plastic Deformation on the Proof Strength and Electrical Conductivity of Copper-Magnesium Supersaturated Solid-Solution Alloys / I. Yuki, M. Hirotaka, M. Hiroyuki, M. Kazunari // *Materials Transactions*. – 2014. – Vol. 55, № 11, P – 1738 – 1741.

15. Мак-Лин, Д. Механические свойства металлов: Пер. с англ. / Д. Мак-Лин. – М.: Металлургия, 1965. – 431 с.

16. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Часть 2. Деформация: учебник для вузов / М.А. Штремель. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с.

17. Ходаков, Г.С. Физика измельчения / Г.С. Ходаков – М.: Наука, 1972. – 308 с.

18. Изменение электрических и механических свойств меди при легировании палладием / А.Ю. Волков, О.С. Новикова, А.Е. Костина, Б.Д. Антонов // *ФММ*. – 2016. – Т. 117, № 9. – С. 977 – 986.

19. Chbihi, A. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper / A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, № 11. – P. 4575 – 4585.

20. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов: учеб. пособие для вузов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. - М.: Металлургия, 1986. – 312 с.
21. Портной, К.И. Дисперсноупрочненные материалы: Серия «Успехи современного металловедения» / К.И. Портной, Б.Н. Бабищ. - М: Металлургия, 1974. – 200 с.
22. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебник для вузов. / Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. - 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с.
23. Бараз, В.Р. Физические основы упрочнения и разрушения материалов: учебное пособие / В.Р. Бараз, М.А. Филиппов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 192 с.
24. The precipitation behavior and strengthening of a Cu–2.0 wt% Be alloy / G. Xie, Q. Wang, X. Mi, B. Xiong, L. Peng // Materials Science and Engineering: A. – 2012. -Vol. 558. – P. 326 – 330.
25. Djurić, B. A study of precipitation in Cu-Be alloys / B. Djurić, M. Jovanović, DJ. Drobnyak // Metallography. – 1980. – Vol. 13, № 3. – P. 235-277.
26. Satoshi, S. Fabrication of high-strength and high-conductivity Cu–Ti alloy wire by aging in a hydrogen atmosphere / S. Satoshi, T. Takayuki // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. Vol. 580, № 1. – P. S397 – S400.
27. Effect of preparation method and heat treatment on microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloy / T. Shipping, L. Zhenlin, X. Hui, Z. Jinlong, W. Xin // Materials Letters. – 2022. – Vol. 315. – P. 131790(4).
28. A high strength and high electrical conductivity Cu-Cr-Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment / Z. Shaojian, L. Rengeng, K. Huijun, C. Zongning, W. Wang, L. Tingju, W. Tongmin // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 680. – P. 108 – 114.

29. Semboshi, S. Age-hardening behavior of a single-crystal Cu–Ti alloy / S. Semboshi, E. Hinamoto, A. Iwase // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 131. – P. 90 – 93.
30. Chaim, R. TEM observatiion of a Cu-Mg age-hardenable alloy / R. Chaim, J. Pelleg, M. Talianker // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22. – P. 1609 – 1612.
31. Троицкий И.А. *Металлургия алюминия* / И.А. Троицкий, В.А. Железнов. - М.: *Металлургия*, 1977. – 392 с.
32. Новиков, И.И. *Теория термической обработки металлов* / И.И. Новиков. – М.: *Металлургия*, 1978. – 392с.
33. Валиев, Р.З. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* / Р.З. Валиев, И.В. Александров. М.: *Логос*, 2000. – 272 с.
34. Утяшев, Ф.З. *Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов* / Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб. – Уфа: *Гилем, НИК Башк. энцикл.*, 2013. – 376 с.
35. Валиев, Р.З. *Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства* / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: *Академкнига*, 2007. – 398 с.
36. Valiev, R.Z. Plastic deformation of alloys with submicron–grained structure / R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev // *Materials Science and Engineering: A*. – 1991. – Vol. 137. – P. 35 – 40.
37. Valiev, R.Z. Structure and properties of ultrafine–grained materials produced by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov // *Materials Science and Engineering A*. – 1993. – Vol. 168, № 2. – P. 141 – 148.
38. *Пластическая деформация твердых тел под давлением. I. Оборудование и методика* / Кузнецов Р.И., Быков В.И., Чернышев В.П. Пилюгин В.П., Ефремов Н.А., Пашеев А.В. // *Свердловск: УНЦ АН СССР. Препринт*. – 1985. – 32 с.

39. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.И. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 61, № 6. – С. 1170 – 1177.
40. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion / M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, A.M. Patselov, V.P. Pilyugin // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55, № 18. – P. 6039 – 6050.
41. Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В.М.Сегал, В.И. Резников, А.Е. Доброшевский, В.И. Копылов // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – № 1. – С. 115–123.
42. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев. – Минск: Наука и техника, 1994. – 231 с.
43. On the structural features of mechanical alloyed Cu–Ag and Au–Co severe cold and cryogenic plastic deformation / T. Tolmachev, V. Pilyugin, A. Ancharov, A. Patselov, E. Chernyshev, K. Zolotarev // Physics Procedia. – 2016. – Vol. 84. – P. 349–354.
44. Береснев, Б. И. Процесс гидроэкструзии/ Б. И. Береснев, Е.В. Трушин. – М.: Наука, 1976. – 199 с.
45. Cold hydrostatic extrusion of powder metallurgy processed superconducting materials / S. Pourrahimi, C. Thieme, S. Foner, R. Murphy// Appl. Phys. Lett. -1983. - Vol. 43. – P. 1070-1072.
46. Структура и термическая стабильность высокопрочного нанокompозита Cu–18 Nb в зависимости от степени деформации / И.Л. Дерягина, Е.Н. Попова, Е.Г. Валова-Захаревская, Е.И. Патраков // ФММ. – 2018. – Т. 119, № 1. – С. 99 – 108.

47. Microstructure and properties of Cu-Nb and Cu-Ag nanofiber composites / Z. Rdzawski, W. Głuchowski, J. Stobrawa, W. Kempieński, B. Andrzejewski // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. – 2015. – Vol.15, № 3. – P.689–697.
48. Study of microstructure evolution and properties of Cu–Fe microcomposites produced by a pre-alloyed powder method / F. Wang, K. Wakoh, Y. Li, S. Ito, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba // *Materials and Design*. – 2017. – Vol. 126. – P. 64–72.
49. Structural characteristics of Cu/Ti bimetal composite produced by accumulative roll-bonding (ARB) / M. Hosseini, N. Pardis, H.D. Manesh, M. Abbasi, D. Kim // *Materials and Design*. 2017. – Vol. 113. – P. 128–136.
50. Grünberger, W. Microstructure and mechanical properties of Cu-Ag microcomposites for conductor wires in pulsed high-field magnets / W. Grünberger, M. Heilmaier, L. Schultz // *Zeitschrift Für Metallkunde*. – 2002. – Vol. 93, № 1. – P. 58–65.
51. Hong, S.I. Microstructural stability and mechanical response of Cu–Ag microcomposite wires / S.I. Hong, M.A. Hill // *Acta Materialia*. – 1998. – Vol. 46, № 12. – P. 4111 – 4122.
52. Тихонов, В. Н. Аналитическая химия магния / В. Н. Тихонову – М.: Наука, 1973. – 254 с.
53. Магниевые сплавы. Справочник. Ч. 1. Металловедение магния и его сплавов. Области применения / М.Б. Альтман, А.П. Антипова, В.А. Блохина, А.А. Бляблин, М.Е. Дриц, Ф.М. Елкин, А.А. Казаков, В.В. Крымов, Б.И. Овечкин, Е.М. Падежнова, Л.Л. Рохлин, З.А. Свидерская, Е.И. Смирнова, В.Ф. Строганова, А.Ю. Тайц, М.А. Тимонова, Н.М. Тихова, В.В. Тихонова, М.В. Чухров – М.: Металлургия, 1978. – 232 с.
54. Nayeb-Hashemi, A.A. The Cu-Mg (Copper-Magnesium) system / A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1984. – Vol. 5, № 1. – P. 36 – 43.

55. Hardness, electrical resistivity, and modeling of in situ Cu–Nb microcomposites / D. Liping, H. Ke, T.H. Karl, M.S. Theo, D. Lianyang, S. Zeyuan, Y. Xiaofang, L. Qing // *J. Alloy. Comp.* – 2014. – Vol. 602 – P. 331–338.
56. Modeling Constitutive Relationship of Cu-0.4 Mg Alloy During Hot Deformation / J. Guoliang, Y. Guang, L. Lei, L. Qiang // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2014. – Vol. 23, № 3. – P. 1770 –1779.
57. Isothermal Aging Behaviors of Copper-Titanium-Magnesium Supersaturated Solid-Solution Alloys / S. Kaichi, S. Makio, S. Satoshi, S. Katsuhiko, H. Yuichiro // *Materials Transactions.* – 2020. – Vol. 61, № 10. P – 1912–1921.
58. Механизмы высокотемпературной деформации сплава Cu–Be в высокоупругом отожженном состоянии / Ч. Чжиган, Л. Цзюньвэй, Л. Шицян, С. Янни, М. Юань / *ФММ.* – 2018. – Т. 119. № 1. – С. 73–80.
59. Chihiro, W. Precipitation Process in a Cu-Ni-Be Alloy / W. Chihiro, M. Ryoichi // *Solid State Phenomena.* – 2011. – Vol. 172-174. – P. 432–436.
60. Precipitation Characteristics of the Metastable γ'' Phase in a Cu-Ni-Be Alloy / Z. Zhiyuan, C. Yuanfei, S. Yi, S. Kexing, Z. Yanjun, Z. Jiasheng // *Materials.* – 2018. Vol. 11, № 8. – P. 1394–1408.
61. Precipitation process and its effects on properties of aging Cu–Ni–Be alloy // L. Peng, B. Xiong, G. Xie, Q. Wang, S. Hong // *Rare Metals.* – 2013. – Vol. 32, № 4 – P. 332–337.
62. Effect of aluminum on microstructure and property of Cu–Ni–Si alloys / Q. Lei, Z. Li, C. Dai, J. Wang, X. Chen, J.M. Xie, W.W. Yang, D.L. Chen // *Materials Science and Engineering: A.* – 2013. -Vol. 572. – P. 65–74.
63. Microstructure and mechanical properties of a high strength Cu-Ni-Si alloy treated by combined aging processes / L. Qian, L. Zhou, G. Yang, P. Xi, D. Benjamin // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017 – Vol. 695. – P. 2413–2423.

64. Improvement in strength and electrical conductivity of Cu–Ni–Si alloys by aging and cold rolling / S. Suzuki, N. Shibutani, K. Mimura, M. Isshiki, Y. Waseda // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 417, № 1–2, – P. 116–120.
65. A new ultrahigh strength Cu-Ni-Si alloy / Q. Lei, Z. Li, T. Xiao, Y. Pang, Z.Q. Xiang, W.T. Qiu, Z. Xiao // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 42. – P. 77-84.
66. Mechanical properties of precipitation strengthening Cu-base alloys highly deformed by ARB process / R. Monzen, Y. Takagawa, C. Watanabe, D. Terada, N. Tsuji // *Procedia Engineering*. – 2011. – Vol. 10. – P. 2417 – 2422.
67. High strength and high electrical conductivity Cu–Cr system alloys manufactured by hot rolling–quenching process and thermomechanical treatments / X. Chengdong, Z. Wan, K. Zhanyuan, J. Yanlin, W. Yifeng, Z. Rui, X. Genying, W. Mingpu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 538. – P. 295-301.
68. Effect of micro-alloying element Ti on mechanical properties of Cu–Cr alloy / P. Huaichao, X. Weibin, C. Huiming, W. Hang, Y. Bin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021 – Vol. 852. – P. 157004(9).
69. Wang, K. Microstructure and properties of aging Cu–Cr–Zr alloy / K. Wang, K. Liu, J. Zhang // *Rare Metals*. – 2014. – Vol. 33. – P. 134 – 138.
70. Effects of Zr and (Ni, Si) additions on properties and microstructure of Cu–Cr alloy / P. Yong, X. Chengdong, W. Mingpu, L. Zhou, X. Zhu, W. Haigen, S. Xiaofei, J. Yanlin, C. Chang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 582 – P. 786–792.
71. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging / G. Purcek, H. Yanar, M. Demirtas, Y. Alemdag, D.V. Shangina, S.V. Dobatkin // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 649. – P. 114–122.
72. Strengthening mechanisms of ultrafine grained copper alloys / A. Morozova, R. Mishnev, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 672. – P. 012045(4).

73. Increasing the ductility of ultrafine-grained copper alloy by introducing fine precipitates / T. Naoki, O. Yusuke, K. Kazuhisa, K. Kazuo, T. Nobuhiro // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 60, № 7 – P. 590 – 593.
74. Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing / A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50, № 7. – P. 1639 – 1651.
75. Мальцева, Л.А. *Материаловедение: учебное пособие* / Мальцева М.А. Гервасьев А.Б. Кутьин. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. – 339 с.
76. Petch, N.J. The cleavage strength of polycrystals / N.J. Petch // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1953. – V. 174. – P. 25 – 28.
77. Hall, E.O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results / E.O. Hall // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. – 1951. – Vol. 64. – P. 747 – 753.
78. Kuhlmann-Wilsdorf, D. A new theory of work hardening / D. Kuhlmann-Wilsdorf // *Trans. AIME*. – 1962. – Vol. 224, № 5. – P. 1047 – 1061.
79. Fu, H. H. Analytical and computational description of effect of grain size on yield stress of metals / H.H. Fu, D.J. Benson, M.A. Meyers // *Acta Mater*. – 2001. – Vol. 49, № 13. – P. 2567 – 2582.
80. Гаврилюк, А.А. *Физика металлов и сплавов: учебное пособие* / А.А. Гаврилюк, С.М. Зубрицкий, А.Л. Петров – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2008. – 91 с.
81. Гольдштейн, Я. Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я. Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: *Металлургия*, 1986. – 272 с.
82. Матренин С.В., Овечкин Б.Б. *Наноструктурные материалы в машиностроении. Учебное пособие*. - Томск, Изд-во ТПУ, 2009. – 186 с.
83. Zhilyaev, A. P. Using high – pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon. // *Prog. Mater. Sci*. – 2008. – Vol.53, № 6. – P. 893 – 979.

84. Хаймович, П.А. На пути к барокриодеформированию. В кн. Перспективные материалы, т.3 / П.А. Хаймович. – ТГУ, МИСиС, 2009. 363 – 406 с.

85. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами / Костиков В.И., Варенков А.Н. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 445 с.

86. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, Ю.А. Горбаткина, В.К. Крыжановский, А.М. Куперман, И.Д. Симонов-Емельянов, В.И. Халиулин, В.А. Бунаков – СПб.: Профессия, 2014. – 592 с.

87. Тялина, Л.Н. Новые композиционные материалы: учебное пособие / Л.Н. Тялина, А.М. Минаев, В.А. Пручкин. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 80 с.

88. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

89. Циммерман, Р. Металлургия и материаловедение: Справ. изд. Пер. с нем. / Р. Циммерман, К. Гюнтер – М: Metallurgiya, 1982. – 480 с.

90. Методы исследования материалов и процессов: учеб. пособие / Н.Н. Степанова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. – 133 с.

91. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учебник для вузов / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин, С.С. Кипарисов, В.И. Костиков, А.В. Крупин, В.В. Кудинов, Г.А. Либенсон, Б.С. Митин, О.В. Роман – М.: Metallurgiya, 1987. – 792 с.

92. Mohamed, I. A. E. A. Effect of high-pressure torsion processing on the microstructure evolution and mechanical properties of consolidated micro size Cu and Cu-SiC powders / I. A. E. A. Mohamed // Advanced Powder Technology. – 2017. – Vol. 28, № 9. – P. 2135–2150.

93. High temperature mechanical behavior of alumina dispersion strengthened copper alloy with high content of alumina / X. Zi-qi, L. Zhou, L. Qian, X. Zhu, P. Yong // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. – Vol. 25, № 2. – P. 444-450.
94. Cu matrix composites reinforced with aligned carbon nanotubes: Mechanical, electrical and thermal properties / S. Zhao, Z. Zheng, Z. Huang, D. Shijie, L. Ping, Z. Zhuang, W. Yaowei // Materials Science and Engineering A. 2016. – Vol. 675. – P. 82 – 91.
95. Effects of interface area density and solid solution on the microhardness of Cu–Nb microcomposite wires / D. Liping, L. Zhifeng, W. Bingshu, H. Ke, X. Hongliang // Materials Characterization. – 2019. – Vol. 150. – P. 62 – 66.
96. The temperature and size effect on the electrical resistivity of Cu/V multilayer films / P.P. Wang, X.J. Wang, J.L. Du, F. Ren, Y. Zhang, X. Zhang, E.G. Fu // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 126. – P. 294 – 301.
97. Ghalandari, L. High-strength and high-conductive Cu/Ag multilayer produced by ARB / L. Ghalandari, M.M. Moshksar // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 506, № 1. – P. 172 – 178.
98. On the rule of mixtures for bimetal composites / B. Feng, Y. Xin, Z. Sun, H. Lu, J. Wang, Q. Liu // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 704. – P. 173 – 180.
99. Zare, Y. Analysis of tensile modulus of PP/nanoclay/CaCO₃ ternary nanocomposite using composite theories / Y. Zare, H. Garmabi // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 123, № 4. – P. 2309 – 2319.
100. Yafang, H. Electrochemical and Salt Spray Corrosion Behavior of Copper Alloy Contact Wires in Chloride Solution / H. Yafang, L. Xuefeng, Z. Meifang // Materials Science Forum. – 2014. – Vol. 789. – P. 622 – 626.

101. Effect of copper content on the corrosion behaviors and antibacterial properties of binary Mg–Cu alloys / J. Chen, W. Peng, L. Zhu, L. Tan, I. P. Etim, X. Wang, K Yang // *Materials Technology*. – 2018. – Vol. 33, № 2. – P. 145 – 152.

102. Diffusion Kinetics in Mg-Cu Binary System / D. Jiahong, J. Bin, Z. Jianyue, Y. Qingshan, J. Zhongtao, D. Hanwu, P. Fusheng // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2015. – Vol. 36. – P. 613 – 619.

103. Katsuhiko, N. Reaction Diffusion in Mg–Cu System / N. Katsuhiko, S. Toshiyuki, N. Hideo // *Materials Transactions, JIM*. – 1995. – Vol. 36, № 12. – P. 1463 – 1466.

104. Interfacial microstructure and mechanical behavior of Mg/Cu bimetal composites fabricated by compound casting process / X. De-xing, Y. Chang-lin, Z. Kang-ning, L. Hong-xiang, Z. Ji-shan // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2019. – Vol. 29, № 6. – P. 1233 – 1241.

105. Formation of Mg₂Cu at low temperature in Mg/Cu super-laminate composites during initial hydrogenation / T. Koji, N. Daiji, H. Kousei, I. Shuki, K. Ryota, T.T. Hiroyuki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, № 35. – P. 22502 – 22510.

106. The effect of initial structures of Mg/Cu super-laminates on hydrogen absorption/desorption properties / T. Koji, T. T. Hiroyuki, K. Kosuke, M. Hiroshi, K. Shiomi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 580, № 1. – P. S222 – S225.

107. Intermetallic formation in copper/magnesium thin films – kinetics, nucleation and growth, and effect of interfacial oxygen // B. Arcot, S.P. Murarka, L. A. Clevenger, Q. Z. Hong, W. Ziegler, J. M. E. Harper // *J. Appl. Physics*. – 1994. – Vol. 76, № 9 – P. 5161 – 5170.

108. Microstructural characterization of the Mg/Cu/Al diffusion bonded joint / Z. Jian, S. Qiang, L. Guoqiang, W. Yiyu, L. Meijuan, Z. Lianmeng // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – Vol. 419. – P. 1 – 4.

109. Hugh, B. Alloy Phase Diagrams / B. Hugh – ASM Handbook, 1992. – Vol. 3. – P. 1741.
110. Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering / M. Aravind, P. Yu, M.Y. Yau, H.L.N. Dickon // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 380, № 1 – 2. – P. 384 – 393.
111. Nayeb-Hashemi, A.A. Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys // A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark // ASM International, Metals Park, OH. – 1988. – P. 370.
112. Gaasior W. Densities of Solid Aluminum-Magnesium (Al-Mg) Alloys / W. Gaasior, Z. Moser, J. Pstru's // Journal of Phase Equilibria. – 2000. – Vol. 21, № 2. – P. 167 – 171.
113. Effect of annealing on the microstructures and mechanical properties of Al/Mg/Al laminates / N. Huihui, L. Wei, C. Hongsheng, Z. Liuwei, C. Chengzhong, L. Xianrong // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Vol. 732. – P. 6 – 13.
114. Microstructural evolution and mechanical behavior of Mg/Al laminated composite sheet by novel corrugated rolling and flat rolling / W. Tao, W. Yuelin, B. Liping, H. Qingxue // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 765. – P. 138318(12).
115. Rub, N.S. Microstructure and Mechanical Behavior of Al-Mg Composites Synthesized by Reactive Sintering / N.S. Rub, S. Sergio // Metals. 2018. – Vol. 8, № 10. – P. 762(14).
116. Effect of high temperature annealing and subsequent hot rolling on microstructural evolution at the bond-interface of Al/Mg/Al alloy laminated composites / L. Changzeng, L. Wei, C. Zhiqiang, Z. Jianjun, C. Chengzhong, Y. Fuqian // Materials Characterization. 2013. – Vol. 84. – P. 34 – 40.
117. Influence of intermetallic compounds on the electrical resistivity of architected copper clad aluminum composites elaborated by a restacking drawing method / F. Moisy, A. Gueydan, X. Sauvage, A. Guillet, C. Keller, E. Guilmeau, E. Hug // Materials & Design. – 2018. – Vol. 155. – P. 366 – 374.

118. Microstructure and mechanical properties characterization of architected copper aluminum composites manufactured by cold-drawing / C. Keller, F. Moisy, N. Nguyen, S. Eve, A. Dashti, B. Vieille, A. Guillet, X. Sauvage, E. Hug // *Materials Characterization*. – 2021. – Vol. 172. – P. 110824(12).

119. Volkov, A.Yu. Improvement the mechanical properties of pure magnesium through cold hydrostatic extrusion and low-temperature annealing / A.Yu. Volkov, I.V. Kliukin // *J. Materials Science and Engineering A*. – 2015. – Vol. 627. – P. 56 – 60.

120. Dillamore, I. L. Preferred orientation in wrought and annealed metals / I.L. Dillamore, W.T. Roberts // *Metallurgical Reviews*. – 1965. – Vol. 10, № 1. – P. 271 – 380.

121. Логинов, Ю.Н. Проявления анизотропии в процессе деформации альфа-сплавов титана: учебное пособие / Ю.Н. Логинов, В.В. Котов. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 189 с.

122. High strength, ductility, and electrical conductivity of in-situ consolidated nanocrystalline Cu-1%Nb / K.M. Youssef, M.A. Abaza, R.O. Scattergood, C.C. Koch // *Mater, Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 711. – P. 350 – 355.

123. Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements / J. Freudenberger, A. Kauffmann, H. Klaub, T. Marr, K. Nenkov, V.S. Sarma, L. Schultz // *Acta Mater.* – 2010. – Vol. 58, № 2. – P. 2324 – 2329.

124. Antonova, O.V. Change of microstructure and electrical resistivity of order Cu-40Pd (at.%) alloy under severe plastic deformation / O.V. Antonova, A.Yu. Volkov // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 21, № 1. – P. 1 – 9.

125. Thermal stability of Cu-Nb microcomposite wires / D. Liping, H. Ke, W. Bingshu, Y. Xiaofang, L. Qing // *Acta Mater.* – 2015. – Vol. 101. – P. 181 – 188.

126. Investigation of nanostructured aluminum/copper composite produced by accumulative roll bonding and folding process / R. T. Mohammad, J. Roohollah, J. Dutkiewicz, A. S. Jerzy // *Materials & Design*. – 2013. – Vol. 51. – P. 274 – 279.

127. Kazuhiro, M. Change in electrical resistivity during continuous heating of Cu₃Pd alloys quenched from various // M. Kazuhiro / Philosophical Magazine B. – 2001. – Vol. 81, № 4. – P. 433 – 449.
128. Plastic flow and microstructural instabilities during high-pressure torsion of Cu/ZnO composites / Q. Yuanshen, A. Kosinova, A. R. Kilmametov, B.B. Straumal, E. Rabkin // Materials Characterization. – 2018. – Vol. 145. – P. 389 – 401.
129. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, № 1–2. – P. 1 – 184.
130. Wongpreedee, K. The stability of Pt nanofilaments in a Au-matrix composite / K. Wongpreedee, A.M. Russel // Gold Bulletin. – 2007. – Vol. 40, № 3. – P. 199 – 205.
131. Paz y Puente, A. E. Synthesis of NiTi microtubes via the Kirkendall effect during interdiffusion of Ti-coated Ni-wires / A.E. Paz y Puente, D.C. Dunand // Intermetallics. – 2018. – Vol. 92. – P. 42 – 48.
132. Gupta, M. Magnesium-based nanocomposites: lightweight materials of the future / M. Gupta, W.L.E. Wong // Mater. Charact. – 2015. – Vol. 105. – P. 30 – 46.
133. Wang Potential of multipass ECAP on improving the mechanical properties of a high-calcium-content Mg-Al-Ca-Mn alloys / H. Huang, H. Liu, C. Wang, J. Sun, J. Bai, F. Xue, J. Jiang, M. Aibin // J. Mag. Alloys. – 2019. – Vol. 7, № 4 – P. 617 – 627.
134. Subramanian, P.R. Cu-Pd (Copper-Palladium) / P.R. Subramanian, D.E. Laughlin // J. Phase Equilib. – 1991. – Vol. 12, № 2. – P. 231 – 243.
135. Wu, Y. Microstructure and mechanical behavior of a Mg AZ31/Al 7050 laminate composite fabricated by extrusion / Y. Wu, Y. Xin, R. Hong, Y. Huihui, L. Qing // Mater. Sci. Eng. A. – 2015. – Vol. 640. – P. 454 – 459.
136. Copper matrix composites reinforced by aligned carbon nanotubes: mechanical and tribological properties / Z. Huang, Z. Zheng, S. Zhao, S. Dong, P. Luo, L. Chen // Materials&Design – 2017. – Vol. 133. – P. 570 – 578.

137. The Influence of the Continuous Casting Conditions on the Properties of High-Strength Two-Phase CuMg Alloys / S. Paweł, M. Andrzej, Z. Małgorzata, N. Piotr, S. Michał / *Materials*. – 2020. – Vol. 13, № 21. – P. 4805(11).

138. Formation mechanism of micro/nano-structures through competitive reactions in Mg/Cu super-laminate composites during initial hydrogenation // T. Koji, S. Kazuya, K. Kosuke, I. Shuki, K. Shiomi, K. Ryota, T.T. Hiroyuki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645, № 1. – P. S72 – S75.

139. High-throughput synthesis and characterization of a combinatorial materials library in bulk alloys / Z. Lei, Z. Yuanxun, W. Hui, C. Xuebin, Y. Lixia, Z. Lanting, J. Liang, J. Yunhai, C. Xiaobo, W. Haizhou // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2021. – Vol. 52. – P. 1159 – 1168.

140. Mechanical behavior of a Mg/Al composite rod containing a soft Mg sleeve and an ultra hard Al core / B. Feng, Y. Xin, H. Yu, R. Hong, Q. Liu // *Materials Science and Engineering: A* – 2016. – Vol. 675. – P. 204 – 211.

141. ГОСТ 4784-2019 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. – Введ. 01.09.2019. – Москва.: Стандартинформ, 2019. – 30 с.

142. Deformation behavior of Al/Cu in-situ metal-intermetallic laminates at low and high strain rates // K.S.M. Sonti, D. Biswaranjan, K.V. Vamsi, H. Bandyopadhyay, B. Ravisankar, K. Sivaprasad, S. Karthikeyan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 873. – P. 159767(12).

143. Funamizu, Y. Interdiffusion in the Al–Cu System / Y. Funamizu, K. Watanabe // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. – 1971. – Vol. 12, № 3. – P. 147 – 152.

144. *Металловедение алюминия и его сплавов: Справ. изд. - 2-е изд., перераб. и доп.* / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов, Н.И. Колобнев, А.А. Колпачев, Л.А. Костюков, К.С. Походаев, О.Г. Сенаторова, Р.Р. Романова, Е.А. Ткаченко, И.Н. Фридляндер. – М: *Металлургия*, 1983. – 280 с.

145. Drawing of magnesium fine wire and medical application of drawn wire / N. Dodyim, K. Yoshida, T. Murata, Y. Kobayashi // *Procedia Manufacturing*. – 2020. – Vol. 50. – P. 271 – 275.

146. Эйдензон М.А. Магний / М.А. Эйдензон. – М.: Металлургия, 1969. – 352 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А Расчет накопленной деформации

Для оценки накопленной деформации (η) в каком-либо из исследованных композитов проводилось суммирование всех истинных деформаций, введенных в этот КМ на каждом этапе изготовления.

К примеру, для получения Cu/49Mg-композита сначала методом гидроэкструзии из заготовки $\varnothing 18$ мм была изготовлена проволока $\varnothing 3$ мм Cu/1Mg-композита. Затем, эта проволока использовалась для формирования Cu/7Mg-композита путем гидроэкструзии заготовки $\varnothing 21,5$ мм до $\varnothing 3$ мм. Этот пруток из Cu/7Mg-композита вставлялся в медную матрицу $\varnothing 21,5$ мм и вновь подвергался гидроэкструзии до определенного диаметра.

Таким образом, накопленная деформация при изготовлении проволоки из Cu/49Mg-композита может быть рассчитана с использованием следующего уравнения:

$$\eta = e^{\text{Cu/1Mg}} + e^{\text{Cu/7Mg}} + e^{\text{Cu/49Mg}} \quad (\text{A.1})$$

где (e) - истинная деформация каждого из использованных для этого композитов. Она определяется как натуральный логарифм отношения начальной (S_0) и конечной (S_k) площадей поперечного сечения композитной проволоки:

$$e = \ln \frac{S_0}{S_k} \quad (\text{A.2})$$

Для упрощения расчетов эту формулу можно привести к виду:

$$e = \ln \frac{\frac{\pi d_0^2}{4}}{\frac{\pi d_k^2}{4}} = 2 \ln \frac{d_0}{d_k} \quad (\text{A.3})$$

где d_0 и d_k - начальный и конечный диаметры композитной проволоки.

В таком случае, накопленная деформация при изготовлении Cu/7Mg-композита может быть найдена по формуле:

$$\eta^{\text{Cu/7Mg}} = 3,6 + 2 \ln \frac{d_0}{d_k} \quad (\text{A.4})$$

где 3,6 – это истинная деформация Cu/1Mg-композита при его гидроэкструзии от Ø18 мм до Ø3 мм. В формуле (А.1) она обозначена как $e^{Cu/1Mg}$.

В итоге, накопленная деформация при изготовлении Cu/49Mg-композита может быть найдена как:

$$\eta^{Cu/49Mg} = 3,6 + 3,9 + 2 \ln \frac{d_0}{d_k} \quad (A.5)$$

где 3,9 – это истинная деформация Cu/7Mg-композита при его гидроэкструзии от Ø21,5 мм до Ø3 мм.

Для определения накопленной деформации при изготовлении Cu/2730Mg-композита вновь суммируем все истинные деформации всех его составных частей:

$$\eta = e^{Cu/1Mg} + e^{Cu/7Mg} + e^{Cu/2730Mg} \quad (A.6)$$

Таким образом, учитывая формулу (6), накопленная деформация при изготовлении Cu/2730Mg-композита определяется уравнением:

$$\eta^{Cu/2730Mg} = 3,6 + 7,5 + 2 \ln \frac{d_0}{d_k} \quad (A.7)$$

где 7,5 – это истинная деформация Cu/7Mg-композита при его деформации от $d_0=Ø21,5$ мм до $d_k=Ø0,5$ мм.

Отметим, что диаметр заготовки Cu/2730Mg-композита составлял $d_0=21,5$ мм. Таким образом, накопленная деформация при изготовлении образцов из Cu/2730Mg-композита для механических испытаний диаметром $d_k = 1,5$ мм составляет: $\eta=16,4$. В свою очередь, при изготовлении тонких проволок из Cu/2730Mg-композита для резистометрии (диаметром $d_k=0,25$ мм) накопленная деформация составит: $\eta=20$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б Теоретическая оценка прочностных свойств Cu/Mg- КОМПОЗИТОВ

Согласно «правилу смесей» [98] предел текучести биметаллического композита Cu/Mg рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{0.2}^{\text{Cu/Mg}} = V^{\text{Cu}} \times \sigma_{0.2}^{\text{Cu}} + V^{\text{Mg}} \times \sigma_{0.2}^{\text{Mg}} \quad (\text{Б.1}),$$

где V^{Cu} и V^{Mg} – объемные доли меди и магния, $\sigma_{0.2}^{\text{Cu}}$ и $\sigma_{0.2}^{\text{Mg}}$ – их пределы текучести.

Надо отметить, что для обеспечения точности таких расчетных оценок структурное состояние испытанных образцов должно быть таким же, как в композите. Для выполнения этого условия медный пруток был подвергнут гидроэкструзии и волочению в полном соответствии со схемой, использованной для получения Cu/Mg композитных образцов. Как показали проеденные механические испытания, предел текучести экструдированной меди составляет: $\sigma_{0.2}^{\text{Cu}} = 350$ МПа (рисунок Б.1).

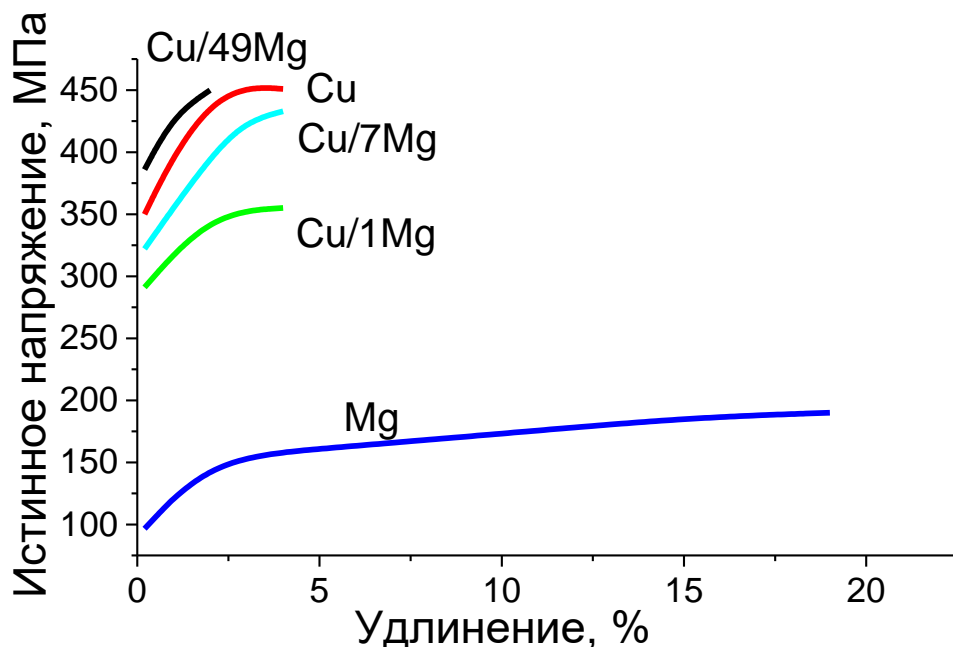


Рисунок Б.1 – Диаграммы растяжения деформированных образцов Cu/Mg-
композитов, а также их компонентов

Как известно, вследствие малой пластичности магния, проведение его гидроэкструзии при комнатной температуре невозможно. Поэтому, задача получения пригодных для механических испытаний экструдированных магниевых образцов решалась в два этапа. Сначала методом гидроэкструзии был изготовлен пруток Cu/Mg-композита диаметром 4 мм. Затем этот композитный пруток разрезался вдоль, и из него вынималась магниевая сердцевина, из которой изготавливались образцы для механических испытаний. Предел текучести сильно деформированного магния значительно ниже соответствующей характеристики меди и составляет: $\sigma_{0.2}^{\text{Mg}} = 97$ МПа (рисунок Б.1). Именно эти значения пределов текучести меди и магния использовались при проведении теоретической оценки прочностных свойств Cu/Mg-композитов по формуле Б.1 (результаты расчетов представлены в таблице 3.3).

Диаграммы механических испытаний экструдированных образцов меди и магния, а также ряда Cu/Mg-композитов представлены на рисунке Б.1.

Гидроэкструзия алюминиевого сплава АМг2, который использовался нами в качестве матрицы при изготовлении тройных композитов, не вызвала каких-либо затруднений. Предел текучести сплава в таком, сильно деформированном состоянии составил $\sigma_{0.2}^{\text{Al}} = 330$ МПа. Именно это значение было взято нами для расчетов пределов текучести тройных композитов с использованием формулы:

$$\sigma_{0.2}^{\text{Cu/Al/Mg}} = V^{\text{Cu}} \times \sigma_{0.2}^{\text{Cu}} + V^{\text{Al}} \times \sigma_{0.2}^{\text{Al}} + V^{\text{Mg}} \times \sigma_{0.2}^{\text{Mg}} \quad (\text{Б.2}).$$

Очевидно, что расчеты по формулам (Б.1) и (Б.2) возможны только в том случае, если выполняется условие:

$$V^{\text{Cu}} + V^{\text{Al}} + V^{\text{Mg}} = 1 \quad (\text{Б.3}).$$

Как указано в работе [98], данный подход плохо работает при его использовании для оценки прочностных свойств многослойных КМ. В целом, наша работа подтвердила это утверждение: результаты расчетов тройных композитов достаточно сильно отличались от экспериментальных данных.

ПРИЛОЖЕНИЕ В Оценка удельного электросопротивления Cu/Mg-композитов

Электрическое сопротивление (ρ) экструдированных композитов в нашей работе оценивалось с использованием известной формулы, применяемой для расчета электропроводности параллельно соединенных проводников [98]. Поэтому электропроводность деформированных Cu/Mg-композитов определялась путем суммирования электропроводности каждого компонента этого композита с учетом его объемной доли по формуле:

$$1/\rho^{\text{Cu/Mg}} = V_{\text{Cu}}/\rho^{\text{Cu}} + V_{\text{Mg}}/\rho^{\text{Mg}} \quad (\text{B.1}),$$

где V_{Cu} и V_{Mg} – объемные доли компонентов, ρ^{Cu} и ρ^{Mg} – удельное электросопротивление меди и магния в деформированном состоянии.

Для выполнения этих расчетов необходимо знать электрические свойства деформированных меди и магния. Удельное электросопротивление меди в сильно деформированном состоянии было определено нами ранее и составляет $\rho^{\text{Cu}} = 1,83 \times 10^{-8}$ Ом·м. В работе [146] указано, что деформированный прокаткой магниевый лист имеет $\rho = 4,77 \times 10^{-8}$ Ом·м. Но никаких сведений о чистоте исследованного магния, степени его деформации и условий деформирования в этой работе не приведено. Поэтому для выполнения расчетов по формуле B.1 возникла необходимость измерить удельное электросопротивление экструдированного магния.

Для проведения измерений вновь был взят экструдированный Cu/1Mg-композитный пруток, из которого была вынута магниевая сердцевина. Поскольку экструдированный в оболочке магний имеет повышенную пластичность, это позволило впервые построить зависимость электросопротивления магния от величины его деформации (рисунок B.1). Установлено, что использованный для экспериментов технически чистый магний марки Mg90 после деформационной

обработки гидроэкструзией+волочение имеет удельное сопротивление $\rho^{Mg} = 4,83 \times 10^{-8}$ Ом·м.

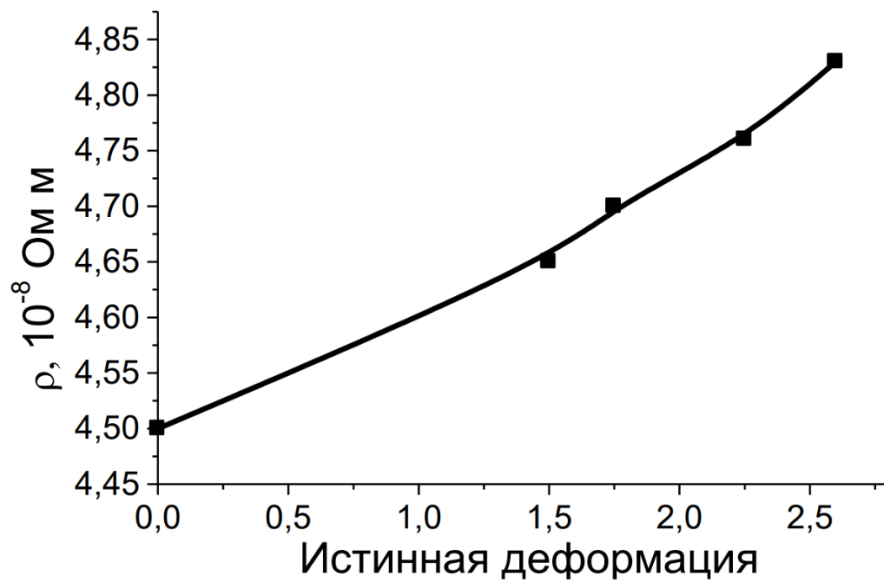


Рисунок В.1 – Зависимость электросопротивления от деформации магния марки Мг90

В отличие от магния, изготовить сильно деформированную проволоку из сплава АМг2 не доставило каких-либо затруднений. Удельное электросопротивление сплава в таком состоянии составило: $\rho^{AMg2} = 7,11 \times 10^{-8}$ Ом·м. Полученное значение достаточно сильно превышает приведенную в справочниках величину удельного электросопротивления этого сплава. Можно полагать, что к такому результату привела использованная нами крайне высокая степень деформации (вряд ли раньше возникала необходимость в проведении таких измерений).

Полученное выше значение удельного электросопротивления сплава АМг2 было использовано нами при проведении вычислений для оценки электропроводности тройных композитов. Расчет проводился также с использованием формулы для параллельно соединенных проводников.