

Влияние структурных факторов на прочность и электропроводность объемных наноструктурных медных сплавов

© Р.Г. Чембарисова, И.В. Александров, А.М. Ямилева

Уфимский государственный авиационный технический университет,
450008 Уфа, Россия
e-mail: chroza@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 30 января 2018 г.)

Представлены результаты анализа структурных параметров, обеспечивающих повышение прочности и понижение электросопротивления сплавов системы Cu-Cr, подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД) и старению. Модельные расчеты удельного сопротивления и прочностных характеристик выполнены на примере сплава Cu-0.5 wt.% Cr, в котором в результате ИПД сформировано наноструктурное состояние. Сопоставление с экспериментальными значениями продемонстрировало адекватность выбранного подхода для описания исследованных состояний. Показано, что формирование наноструктурных состояний с высокой прочностью и низким электросопротивлением реализуется благодаря одновременному влиянию нескольких факторов, вклад каждого из которых может варьироваться в зависимости от параметров обработки материала.

DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47069.46-18

Введение

Чистые металлы и сплавы широко используются в качестве проводников электрического тока. Однако от металлических материалов, как правило, требуется целый ряд параметров с определенными значениями. Например, актуальным является достижение высокой прочности материала в сочетании с его высокой пластичностью. С точки зрения практического применения востребованными являются проводники, обладающие высокой прочностью и высокой электропроводностью. Поэтому актуальной остается задача сочетания высоких прочностных свойств с функциональными физическими свойствами.

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) [1] позволяет вводить в структуру образца различные наноструктурные элементы, такие как дислокации, располагающиеся преимущественно в границах зерен (ГЗ), частицы вторичной фазы [2], дефекты упаковки [3], сегрегации примесных атомов вдоль ГЗ [2], нанодвойники [4], которые приводят к повышению прочности. В то же время продемонстрирована возможность одновременного повышения как прочностных, так и пластических свойств [4,5], а также целенаправленного управления физическими свойствами наноматериалов, в частности, их электропроводностью [5,6].

Увеличение прочности металлических материалов за счет введения в структуру различных препятствий движению дислокаций [2,4] сопровождается снижением их электропроводности [5–7]. Возрастание удельного сопротивления металлов и сплавов, подвергнутых ИПД, обусловлено рассеянием электронов на различных дефектах кристаллической решетки, введенных в процессе деформирования материала, примесных атомах и тепловых колебаниях решетки. Чем выше концентрация

структурных дефектов и температура металлических материалов, тем выше их удельное электрическое сопротивление ρ [7,8].

В качестве проводников тока широко используется медь [9]. Поэтому актуальной задачей является не только повышение ее прочности, но и сохранение высокой электропроводности. Большое влияние на физико-механические свойства меди оказывают атомы легирующих химических элементов [6]. В этой связи особый интерес представляют исследования, выполненные на сплавах одной системы с различным содержанием компонентов, а значит, и с различной энергией дефекта упаковки [3].

Увеличение содержания легирующего элемента приводит к формированию в результате ИПД меньшего размера зерна и повышению прочностных свойств материала [3]. При этом в работах [6,10–12] показано, что увеличение электропроводности может быть достигнуто в результате очищения матрицы от растворенных атомов и модификации частиц вторичной фазы в процессе старения [6]. Авторами работы [6] было показано, что дополнительное старение при 450°C в течение 0.5 h образцов сплава Cu-0.5Cr-0.12Ag, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), привело к увеличению прочности на растяжение от 480 МПа после ИПДК до 840 МПа в результате последующего старения. В то же время электропроводность увеличилась от 30% IACS (International Annealed Copper Standard) до 85% IACS в результате выделения наночастиц Cr из раствора. Высокая прочность без значительного понижения электропроводности была достигнута в результате уменьшения размера зерна и упрочнения сплава дисперсными частицами.

Авторы работы [5] подвергли сплав Cu-0.5 wt.% Cr холодной прокатке после четырех проходов равноканаль-

ного углового прессования (РКУП) и последующему старению в течение 1 h при 450°C, что привело к увеличению пластичности до 22%. Прочность при растяжении составила 554 МПа. Электропроводность достигла значения 84% IACS. В то же время после четырех проходов РКУП пластичность была равна $\approx 13\%$, прочность — 460 МПа, электропроводность составила $\approx 35\%$ IACS. Возросшую прочность образцов сплава в данном случае авторы объяснили измельчением зерна и выделением частиц вторичной фазы, препятствующих скольжению дислокаций. Оказалось, что электропроводность не зависит от числа проходов. В результате был сделан вывод о том, что внесенные в процессе РКУП дислокации практически не влияют на электропроводность сплава в отличие от растворенных в матрице атомов.

Имеется большое количество экспериментальных работ, например, [5,6,10–12], в которых продемонстрирована возможность получения методами ИПД наноструктурных материалов, в которых высокая прочность сочетается с высокой электропроводностью. В то же время актуальной остается задача получения количественных оценок влияния различных наноструктурных элементов на электропроводность металлических материалов на основе соответствующих моделей рассеяния электронов внесенными в процессе ИПД дефектами кристаллической структуры. Целью настоящей работы является анализ на основе аналитических моделей влияния элементов микроструктуры, таких как растворенные в матрице атомы примеси, дислокации, частицы вторичной фазы на прочность и электропроводность сплавов системы Cu-Cr, в том числе подвергнутых ИПД и последующей термообработке.

1. Методика моделирования

1.1. Механическая прочность металлических материалов

Механическая прочность сплавов системы Cu-Cr рассчитывалась с учетом вклада сопротивления со стороны кристаллической решетки, дислокационного упрочнения, упрочнения растворенными в матрице примесными атомами и частицами вторичных фаз.

1.1.1. Напряжение Пайерлса–Набарро

Согласно модели Пайерлса [13], энергия активации скольжения дислокации на единицу ее длины из одного положения в другое идентичное положение, минуя положение с максимальной энергией, равна

$$\Delta W \approx (Gb^2/2\pi K) \exp(-2\pi y/d),$$

где y — расстояние, на котором сдвиг вдоль плоскости скольжения, возникающий для аккомодации дислокации, не превышает половины своего максимального значения, равного $\pm b/2$, $K = 1$ для винтовой дислокации

и $K = (1 - \nu)$ — для краевой дислокации, d — расстояние между атомами в направлении скольжения, которое принято равным значению вектора Бюргера матрицы b , ν — коэффициент Пуассона, G — модуль сдвига матрицы. Тогда сила, действующая на единицу длины дислокации F_L , будет иметь вид

$$F_L = \tau_p b \approx (Gb/K) \exp(-2\pi y/d),$$

где τ_p — напряжение сдвига, $y = x/K$, x — расстояние между соседними плоскостями, в которых происходит скольжение. Тогда минимальное напряжение σ_p (напряжение Пайерлса–Набарро), необходимое для движения дислокаций в потенциальном поле бездефектной кристаллической решетки, будет описываться выражением

$$\sigma_p \approx (MG/K) \exp(-2\pi x/Kd), \quad (1)$$

где M — фактор Тейлора. Выражение (1) является приближенным и может дать лишь порядок величины σ_p для простых решеток.

1.1.2. Дислокационное упрочнение

Дислокации, лежащие в плоскостях, пересекаемых движущимися дислокациями и упругие взаимодействия дислокаций с дислокациями, лежащими в плоскостях, параллельных плоскостям скольжения, приводят к появлению сопротивления их движению, которое можно оценить по формуле [14]

$$\sigma_{disl} = \alpha G b \sqrt{\rho_{tot}}, \quad (2)$$

где α — коэффициент, который может изменяться в интервале от 0.089 до 0.5 [15], ρ_{tot} — скалярная плотность дислокаций.

1.1.3. Твердорастворное упрочнение металлических материалов

Твердорастворное упрочнение обусловлено взаимодействием дислокаций с примесными атомами [16]. При этом основной вклад в прочностные характеристики вносят трение при движении дислокаций и закрепление дислокаций примесными атомами. Появление трения при движении дислокаций связано с активностью двух механизмов. Первый обусловлен несоответствием размеров атомов примеси и матрицы, характеризуемым параметром ε_b :

$$\varepsilon_b = \frac{1}{b} \frac{db}{dc},$$

где ε_b — скорость расширения решетки при изменении концентрации, являющаяся мерой несоответствия атомных размеров основного и легирующего элементов, c — атомная концентрация растворенных атомов. Второй — несоответствием модулей упругости атомов и матрицы, характеризуемый параметром ε_G ,

$$\varepsilon_G = \frac{1}{G} \frac{dG}{dc}.$$

Согласно данным, представленным в работе [17], считалось, что твердорастворное упрочнение σ_c в медных сплавах определяется сопротивлением движению винтовых дислокаций. Возможно, это связано с тем, что микроскопическая текучесть обусловлена значительным ростом подвижных дислокаций. Поскольку винтовые дислокации способны размножаться при поперечном скольжении, то им принадлежит в этом значительная роль. Напряжение течения в условиях взаимодействия с винтовой дислокацией в медных сплавах описывается выражением

$$\sigma_c \approx \frac{MG\varepsilon_s^{3/2}c^n}{760}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_s = \varepsilon'_G + 3\varepsilon_b$, $\varepsilon'_G = \varepsilon_G(1 + |\varepsilon_G|/2)$. В случае растворения элементов, вызывающих плавное упрочнение, приращение прочности пропорционально их концентрации в степени $n = 1$ или $n = 1/2$. Пропорциональность твердорастворного упрочнения величине $c^{1/2}$ встречается в большей части экспериментальных данных, однако такая зависимость не является общей закономерностью [17]. Практически зависимость упрочнения от концентрации не отличается от линейной [18]. В то же время пропорциональность $\varepsilon_s^{3/2}$ хорошо согласуется с экспериментальными результатами [17].

1.1.4. Упрочнение частицами вторичной фазы

Упрочнение материала возможно когерентными и некогерентными частицами вторичной фазы.

Наличие в матрице частиц когерентной фазы, кристаллическая решетка которой плавно переходит в кристаллическую решетку матрицы, приводит к появлению в матрице упругих искажений. При этом упрочнение оценивают в соответствии с подходом, предложенным Моттом и Набарро [19], который учитывает возможность формирования дислокаций несоответствия и поверхностей раздела между частицей и матрицей, появляющихся при перерезании когерентных частиц движущимися дислокациями [20]. Небольшие когерентные частицы могут перерезаться дислокациями. Максимальный радиус частиц, которые перерезаются дислокациями, равен $r_{\max} = ab/2\xi$, где ξ — функция, характеризующая несоответствие между параметрами решеток матрицы и выделения [15]. Упрочнение когерентными частицами вторичной фазы можно оценить по формуле [21,22] (рис. 1)

$$\sigma_{sec} = M\chi\xi^{3/2}G\left(\frac{Rf_{sec}}{ab}\right)^{1/2}, \quad (4)$$

где R — радиус частиц, f_{sec} — объемная доля частиц вторичной фазы, χ — коэффициент, который может иметь значения из интервала 2–3. Обычно принимают значение $\chi = 2.6$ [15,22].

С увеличением размера частиц требуются значительно большие напряжения для их перерезания. Когда частицы становятся большими и расстояния между ними увеличиваются, становится возможным явление

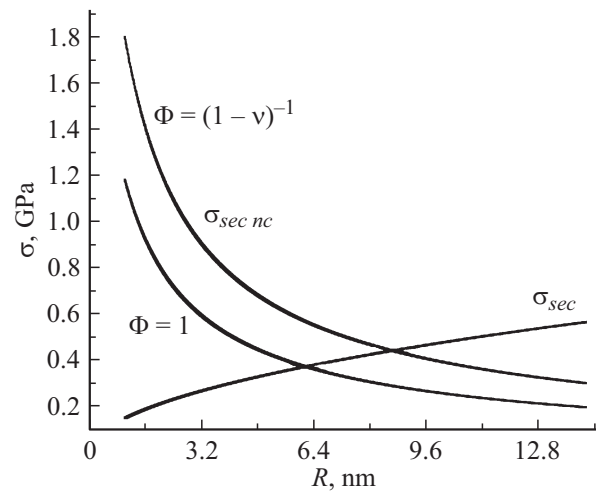


Рис. 1. Упрочнение когерентными частицами σ_{sec} и некогерентными частицами $\sigma_{sec nc}$ в зависимости от радиуса частиц вторичной фазы R при $f_{sec} = 0.0057$, $Q = 0.81$.

огибания частиц дислокациями. Большие некогерентные частицы — частицы, обособленные от матрицы межфазной границей раздела и отдаленные на значительные расстояния одна от другой, как правило, обходятся дислокациями с образованием петель. Упрочнение материала некогерентными частицами может быть описано в рамках модели, предложенной Е. Орованом, которая учитывает огибание частиц движущимися дислокациями [23]:

$$\sigma_{sec nc} = QM \frac{Gb}{21\pi(L-D)} \Phi \ln\left(\left|\frac{L-D}{4b}\right|\right),$$

$D = 2R$ — средний размер частиц, $\Phi = 1$ в случае винтовой дислокации, $\Phi = (1 - \nu)^{-1}$ — для краевой дислокации, L — расстояние между частицами, Q — параметр, учитывающий неравномерность распределения частиц в матрице, равный 0.81–0.85 [24]. С увеличением размера частиц напряжение, требуемое для обхода частиц дислокациями, уменьшается (рис. 1). Расстояние между частицами можно оценить по формуле $L = R \cdot \sqrt[3]{4\pi/3f_{sec}}$.

1.2. Электропроводимость металлических материалов

Удельное сопротивление металлических материалов зависит от наличия дефектов кристаллической решетки, на которых происходит рассеяние электронов. Электроны могут рассеиваться и на колебаниях атомов в узлах кристаллической решетки, амплитуда которых и соответственно сечение рассеяния электронов зависят от температуры. С понижением температуры вклад в удельное сопротивление тепловых колебаний атомов решетки стремится к нулю. Существенными оказываются лишь рассеяния электронов на дефектах кристаллического строения материала, не зависящие от температуры.

1.2.1. Электропроводность при высоких и промежуточных температурах

Удельная проводимость σ металлов чувствительна к температуре [8]. Для определения зависимости удельного сопротивления ρ_T от температуры T , значительно превышающей температуру Дебая Θ , можно применить классическое уравнение [25], в котором вместо средней скорости теплового движения электронов использована скорость Ферми u_F :

$$\sigma_T(T \gg \Theta) = \frac{1}{\rho_T} = \frac{ne^2}{m_e u_F n_a s_T}.$$

В качестве сечения рассеяния s_T электронов, образующих газ фермионов, принято сечение рассеяния на тепловых колебаниях кристаллической решетки, которое в приближении Эйнштейна прямо пропорционально температуре T металлического материала

$$s_T = \frac{2\pi T \hbar^2}{m_a k_B T_E^2}.$$

Здесь a — концентрация (объемная) атомов или ионов кристаллической решетки матрицы, m_e — масса электрона, n — концентрация электронов, e — величина заряда электрона, m_a — масса атома или иона матрицы, \hbar — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, T_E — температура Эйнштейна. Для Cu $T_E = 200$ К [26].

В промежуточной области температур удельное сопротивление ρ_T пропорционально T^5 , благодаря вкладу электрон-фононного взаимодействия. Такая температурная зависимость соответствует закону Блоха-Грюнайзена [8,27,28]

$$\sigma_T = \frac{1}{\rho_T} = \sigma_T(T \gg \Theta) \cdot \left(\frac{\hbar \omega_D}{kT} \right)^4, \quad (5)$$

где ω_D — частота Дебая, которая может быть определена из условия $\hbar \omega_D = k_B \Theta$. Температура Дебая Θ для крупнокристаллической Cu, согласно таблицам, приведенным в сборнике [29], равна 310, 335, 315–330, 315 К. Установлено, что в наноструктурных состояниях металлических материалов она понижается [1]. Примем значение $\Theta = 315$ К. Тогда при температуре $T = 300$ К с учетом того, что в Cu концентрация электронов примерно равна концентрации атомов: $n \approx n_a$, удельная проводимость, согласно формуле (5), оказалась равной $\sigma_T \approx 6.04 \cdot 10^7$ 1/Ω · м. Удельное сопротивление соответственно — $\rho_{TCu} \approx 1.7 \cdot 10^{-8}$ Ω · м.

Удельное сопротивление чистой электро-технической Cu при комнатной температуре, согласно экспериментальным данным, равно $\rho_{TCu} \approx (1.724-1.8) \cdot 10^{-8}$ Ω · м [9]. Теоретическая формула (5) позволяет получать результаты, сопоставимые с экспериментальными значениями.

1.2.2. Электропроводность металлических материалов при низких температурах

При сверхнизких температурах вклад теплового движения атомов кристаллической решетки в удельное сопротивление металла стремится к нулю с приближением температуры к абсолютному нулю. В результате удельное сопротивление определяется главным образом рассеянием электронов дефектами кристаллической решетки. Упругие процессы рассеяния испытывают лишь электроны, которые в импульсном пространстве располагаются вблизи поверхности Ферми. Для электронов, находящихся в глубине сферы Ферми, процессы рассеяния исключаются в силу принципа запрета Паули. Длина волны де Бройля будет одной и той же при всех температурах T . Соответственно сечение рассеяния электронов на структурных дефектах не будет зависеть от температуры. В результате температурная зависимость удельного сопротивления при низких температурах будет стремиться к постоянному значению.

Электрическое сопротивление реальных металлов определяется рядом одновременно действующих процессов рассеяния электронов на различных дефектах кристаллической решетки. Поэтому полагая, что они независимы, удельное электрическое сопротивление материала определяют в виде суммы их вкладов, согласно правилу Маттисена [30–32]:

$$\rho = \frac{m_e u_F}{n_a e^2} \sum_i C_{Vi} S_i. \quad (6)$$

Здесь C_{Vi} — концентрация (объемная) дефекта i , S_i — сечение рассеяния электрона на дефекте. Проанализируем вклад различных дефектов кристаллической решетки в электропроводность металлических материалов на примере сплавов системы Cu-Cr.

1.2.2.1. Вклад твердого раствора

Введение примесного атома в кристаллическую решетку приводит к изменению её потенциала, что можно представить как появление кулоновского поля точечного заряда, имеющего порядок элементарного заряда q . Рассеяние на растворенном атоме происходит в результате взаимодействия свободного электрона с этим потенциалом [8,33]. Большое количество свободных электронов в металле приводит к экранированию измененного потенциала в результате их перераспределения. Зависимость от расстояния r потенциала φ точечного заряда q , окруженного электронным газом Ферми, можно найти в результате решения уравнения Пуассона для потенциала

$$\Delta \varphi = \frac{q}{\epsilon_0} (n(\mathbf{r}) - n_0), \quad (7)$$

где n_0 — равновесная плотность электронов, $n(\mathbf{r})$ — локальная плотность электронов, ϵ_0 — электрическая постоянная, $\epsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ F · м⁻¹. В рамках приближения Томаса-Ферми [34], согласно которому энергия

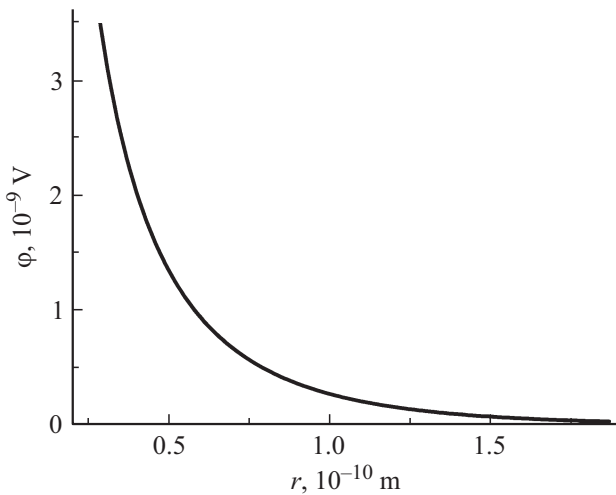


Рис. 2. Зависимость потенциала φ от расстояния r от точечного заряда.

Ферми определяется плотностью электронов, на большом расстоянии от примесного атома его заряд полностью экранирован, и химический потенциал в состоянии равновесия будет равен

$$\begin{aligned}\mu &= E_F - q\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} - q\varphi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_0)^{2/3}.\end{aligned}$$

Из последнего равенства следует, что для ферми-газа справедливо выражение

$$\begin{aligned}q\varphi(\mathbf{r}) &= E_F(n(\mathbf{r})) - E_F(n_0) = \frac{dE_F}{dn}(n(\mathbf{r}) - n_0) \\ &= \frac{2}{3} \frac{E_F}{n_0}(n(\mathbf{r}) - n_0).\end{aligned}\quad (8)$$

С учетом соотношения (8) уравнение Пуассона (7) может быть представлено в виде

$$\Delta\varphi = \frac{q^2}{\varphi_0} \frac{3n_0}{2E_F} \varphi = \delta^2 \varphi, \quad \delta^2 = \frac{q^2}{\varphi_0} \frac{3n_0}{2E_F}.\quad (9)$$

Решением уравнения (9) является потенциал, быстро убывающий с расстоянием (рис. 2):

$$\varphi = q \frac{e^{-\delta r}}{r}.$$

Таким образом, кулоновский потенциал точечного заряда экранируется на расстояниях $r > 1/\delta$, где $1/\delta \approx 0.554 \cdot 10^{-10}$ м (рис. 2). В качестве длины экранирования было принято значение $r = 3/\delta$.

Термообработка, которой подвергаются деформированные образцы сплава Cu-Cr, приводит к распаду твердого раствора и выделению дисперсно-упрочняющих частиц вторичной фазы, что является причиной убыви концентрации растворенных в матрице атомов.

Предполагая, что частицы вторичной фазы имеют сферическую форму радиуса R , число атомов в одной частице можно определить из формулы

$$N_{Cr} = \frac{4\pi\rho_{dens Cr}R^3}{3\mu_{Cr}m_0},$$

где m_0 — атомная единица массы. Число частиц в образце равно

$$N_{sec} = \frac{3V_s f_{sec}}{4\pi R^3}.\quad (10)$$

V_s — объем образца. Число атомов во всех частицах вторичной фазы соответственно определится следующим образом:

$$N_{Crsec} = N_{Cr}N_{sec} = \frac{V_s\rho_{dens Cr}f_{sec}}{\mu_{Cr}m_0}.$$

Исходная объемная концентрация растворенных атомов равна

$$C_{V Cr} = \frac{W\rho_{dens Cr}}{\mu_{Cr}m_0},\quad (11)$$

где μ_{Cr} , μ_{Cu} , $\rho_{dens Cr}$, $\rho_{dens Cu}$ — относительные атомные массы и плотности Cr и Cu соответственно, W — концентрация атомов Cr по весу. В то же время объемная концентрация атомов Cr, выделившихся из раствора в частицы вторичной фазы, равна

$$C_{V Crsec} = \frac{\rho_{dens Cr}f_{sec}}{\mu_{Cr}m_0}.\quad (12)$$

Тогда в зависимости от объемной доли частиц вторичной фазы f_{sec} атомная концентрация Cr в растворе с учетом равенств (11) и (12) может быть представлена в виде

$$\begin{aligned}\Delta C_{Cr} &= \frac{\Delta C_{V Cr}}{n_a} = \frac{C_{V Cr} - C_{V Crsec}}{n_a} \\ &= \frac{\mu_{Cu}}{\mu_{Cr}} \left(W - \frac{\rho_{dens Cr}}{\rho_{dens Cu}} f_{sec} \right),\end{aligned}\quad (13)$$

где $n_a = N_{Cu}/V_s = \rho_{dens Cu}/\mu_{Cu}m_0$ — объемная концентрация атомов Cu. Соответственно удельное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на растворенных атомах Cr, изменяется по закону

$$\rho_{Cr} = \frac{m_e u_F}{e^2} \Delta C_{Cr} S_{Cr}.\quad (14)$$

В данном случае сечение рассеяния принято равным $S_{Cr} = \pi r^2$, где r — радиус экранирования кулоновского поля примесного атома электронами. Графики зависимости концентрации ΔC_{Cr} атомов Cr в матрице от объемной доли f_{sec} частиц вторичной фазы (13), а также вклада ρ_{Cr} (14), растворенных в матрице атомов Cr в удельное сопротивление сплава Cu-Cr в зависимости от их атомной концентрации ΔC_{Cr} представлены на рис. 3.

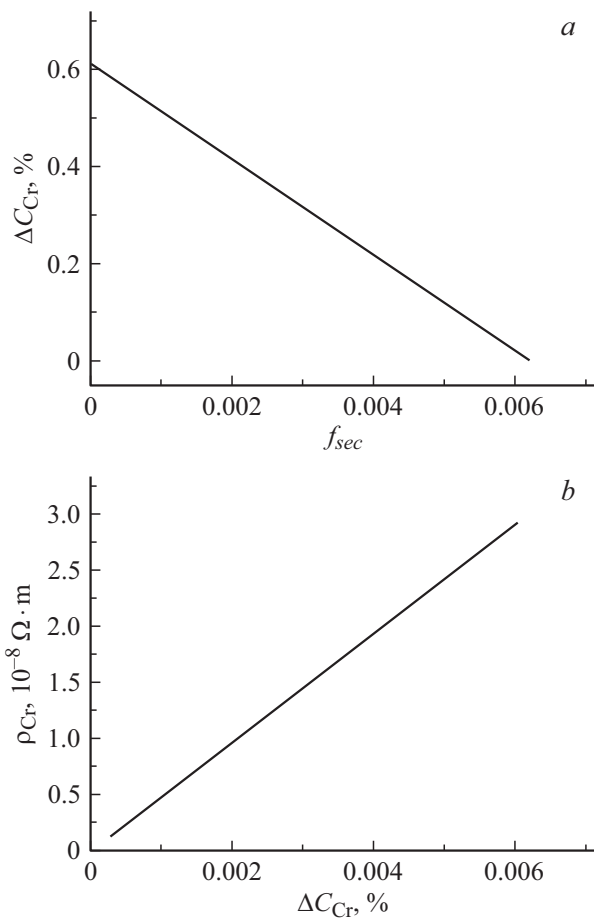


Рис. 3. Зависимость атомной концентрации ΔC_{Cr} растворенных в матрице атомов Cr от объемной доли f_{sec} частиц вторичной фазы (a), вклад растворенных в матрице атомов Cr ρ_{Cr} в удельное сопротивление сплава Cu-Cr в зависимости от концентрации ΔC_{Cr} атомов Cr в матрице (b).

1.2.2.2. Вклад частиц вторичной фазы

Вклад частиц вторичной фазы в удельное сопротивление, согласно правилу (6), можно представить в виде

$$\rho_{sec} = \frac{m_e u_F f_{sec}}{n_d e^2} \frac{3}{4R^3} (R + r)^2 \quad (15)$$

так как, согласно формуле (10), объемная концентрация выделившихся частиц равна

$$C_{Vsec} = \frac{N_{sec}}{V_s} = \frac{3f_{sec}}{4\pi R^3}$$

При этом сечение рассеяния принято равным $S_{sec} \approx \pi(R + r)^2$ поскольку с каждым атомом связана длина экранирования r . Увеличение объемной доли выделившихся частиц и уменьшение их размера приводит к увеличению удельного сопротивления (рис. 4).

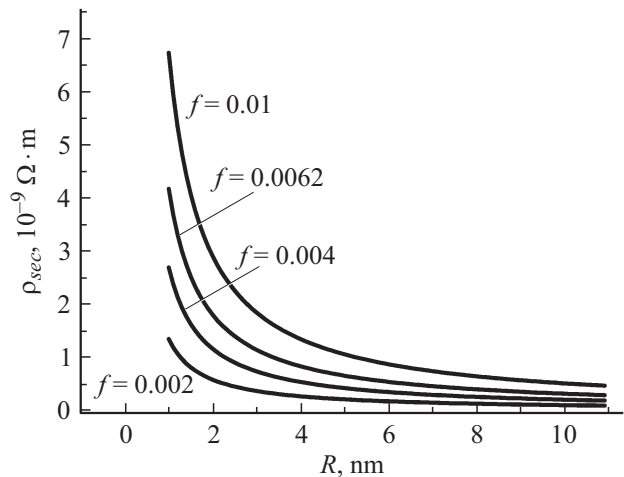


Рис. 4. Вклад в удельное сопротивление сплава Cu-Cr выделившихся в результате термообработки частиц вторичной фазы в зависимости от их размера R и объемной доли $f = f_{sec}$.

1.2.2.3. Вклад дислокаций

Материалы, полученные методом ИПД, характеризуются большой плотностью дислокаций. Введение дислокаций в структуру материала способствует его упрочнению [14]. В то же время они повышают электрическое сопротивление образцов. Соответствующие оценки показывают, что вклад дислокаций в удельное сопротивление равен [35]

$$\rho_{disl} \approx \frac{\hbar k^2 l^2 \rho_{tot}}{9n_e e^2}, \quad (16)$$

где l^2 — сечение ядра дислокации ($l = a/\sqrt[3]{4}$, a — период кристаллической решетки), $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число, $\lambda = h/m_e u_F$ — длина волны электрона, \hbar — постоянная Планка. Зависимость приращения удельного сопротивления Cu от плотности дислокаций в нем представлена на рис. 5.

2. Результаты анализа вклада структурных параметров в уровень прочностных характеристик и электропроводимость сплава Cu-0.5 wt.% Cr, подвергнутого ИПД

Представленные выше аналитические модели были применены для анализа прочности и электропроводности сплава Cu-0.5 wt.% Cr, подвергнутого ИПД, а также ИПД и последующей холодной прокатки и отжигу. В экспериментальной работе [5] показано, что число проходов РКУП не влияет на его электропроводность и составляет около 35% IACS. При этом предел прочности после четырех проходов РКУП (состояние 4ЕСАР) был равен ≈ 460 МПа. Последующее применение холодной прокатки и отжига при $450^\circ C$ в течение 1 h (состояние

Таблица 1. Параметры микроструктурных состояний [37]

Состояние	D_{XRD} , nm	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	ρ_{tot} , 10^{14} m^{-2}
4ЕСАР	39(3)	0.240(5)	8.33
4ЕСАР+СR	36(5)	0.254(6)	9.55

Таблица 2. Условные значения напряжений и деформаций, соответствующие пределам текучести (σ_Y , ε_Y) и прочности (σ_u , ε_u) [5]

Состояние	σ_Y , МПа	ε_Y , %	σ_u , МПа	ε_u , %
4ЕСАР	450	3.8	460	4.3
4ЕСАР+СR+А	520	3.8	554	9.2

Таблица 3. Вклад различных механизмов упрочнения в напряжение течения и истинные значения напряжений, соответствующие пределам текучести и прочности сплава Cu-0.5 wt.% Cr, взятого в различных структурных состояниях

Состояние	σ_P , МПа	σ_{sec} , МПа	σ_{dislY} , МПа	σ_{dislu} , МПа	σ_{Yi} , МПа	σ_{ui} , МПа
4ЕСАР	80.9	—	352	359	433	440
4ЕСАР+СR+А	80.9	270	149	152	500	503

4ЕСАР+СR+А) привело к увеличению предела прочности до 554 МПа, электропроводности — до 84% IACS.

После РКУП в структуре сплава находились дислокации, плотность которых была вычислена по формуле [36]

$$\rho_0 = \frac{2\sqrt{3}\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}}{D_{XRD}B},$$

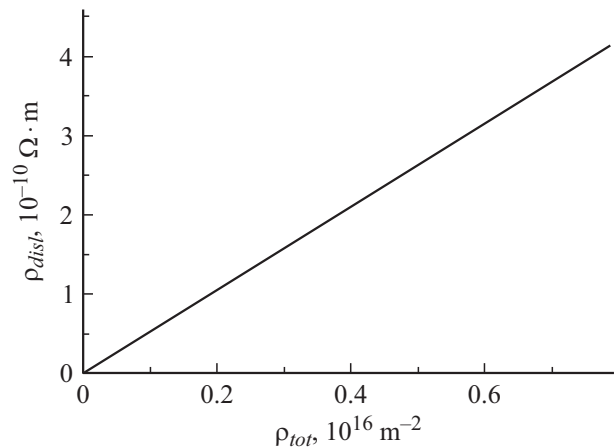
где D_{XRD} — размер областей когерентного рассеяния, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ — величина среднеквадратичных упругих микроискажений кристаллической решетки, с учетом экспериментальных данных (табл. 1), приведенных в работе [37].

В напряжение течения σ_i в процессе растяжения при комнатной температуре образцов сплава после 4 проходов РКУП вносят вклад напряжение Пайерлса σ_P (1), дислокационное упрочнение σ_{disl} (2) и твердорастворное упрочнение σ_c (3):

$$\sigma_i = \sigma_P + \sigma_c + M\alpha Gb\sqrt{\rho_{tot}}, \quad (17)$$

где фактор Тейлора $M = 3.06$. Исходя из инженерных кривых напряжение — деформация, полученных при растяжении ультрамелкозернистых образцов сплавов в различных состояниях, по формуле $\sigma_i = \sigma(1 - \varepsilon)$, где σ — условное напряжение, ε — деформация (табл. 2), были рассчитаны истинные значения пределов текучести σ_{Yi} и прочности σ_{ui} образцов на растяжение (табл. 3).

Напряжение Пайерлса σ_P (1) для Cu, вычисленное при соответствующих значениях параметров $x = a/\sqrt{3}$,

**Рис. 5.** Вклад в удельное сопротивление сплава Cu-Cr дислокаций в зависимости от их плотности ρ_{tot} .

$a = 0.3615 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $d = b = 0.256 \text{ nm}$, $\nu = 0.343$, $G = 42.1 \text{ GPa}$ оказалось равным $\sigma_P = 80.9 \text{ МПа}$ в случае краевых дислокаций. В случае винтовых дислокаций — $\sigma_P = 770 \text{ МПа}$, что больше предела текучести и предела прочности. Поэтому было принято, что действие силы трения со стороны кристаллической решетки при движении испытывают краевые дислокации.

Атомы хрома были растворены в матрице. В соответствии с формулой (13) их концентрация составляла $\Delta C_{Cr} = 0.0061$. Оценка твердорастворного упрочнения (3) для медного сплава, содержащего 0.5 wt.% Cr, была проведена при значении параметра $\varepsilon_s \approx 0.6$, характерного для растворенных атомов никеля [17], в силу отсутствия данных для хрома, что привело к значению $\sigma_c \approx 0.48 \text{ МПа}$. Поскольку вклад твердорастворного упрочнения оказался мал, он в дальнейшем не был учтен. Таким образом, использование в расчетах значения, характерного для никеля вместо хрома, не является критичным.

Параметр α был вычислен, согласно формуле (17), с учетом известного из эксперимента истинного значения предела текучести σ_{Yi} (табл. 3) и известного значения плотности дислокаций (табл. 1), $\alpha = 0.37$. В момент достижения предела прочности при растяжении образцов сплава после 4 проходов РКУП плотность дислокаций достигла значения $8.66 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ как следует из той же формулы (17).

Согласно проведенным по формулам (6), (13), (14), (16) расчетам (рис. 3, 5) с учетом модельного значения ρ_{TCu} при комнатной температуре, вклад указанных дефектов в удельное сопротивление (табл. 4) привел к значению, равному $\rho = \rho_{Cr} + \rho_{disl} + \rho_{TCu} \approx 4.66 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{m}$, что соответствует 37% IACS. Авторы работы [38] на основе измерения удельного сопротивления Cu до и после холодной обработки получили экспериментальную формулу, позволяющую оценить вклад дислокаций в удельное сопротивление: $\rho_{disl} \sim 2.3 \cdot 10^{-19} \rho_{tot} \text{ Ом} \cdot \text{cm}$. Учет указанной формулы приводит к значению

$\rho = \rho_{Cr} + \rho_{disl} + \rho_{TCu} \approx 4.68 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ или 36.8% IACS, что согласуется с результатом, полученным с учетом формулы (16) и экспериментальным значением (небольшая разница объясняется погрешностью определения плотности дислокаций).

Микротвердость после четырех проходов РКУП и холодной прокатки с последующим отжигом при температуре 450°C в течение 1 h достигла максимального значения, что соответствует выделению частиц вторичной фазы [5]. Как увеличение температуры отжига, так и увеличение времени отжига при 450° приводят к уменьшению микротвердости [5], что соответствует увеличению размера частиц вторичной фазы. Максимальный радиус частиц, которые перерезаются дислокациями, был вычислен при значении параметра $\xi = 0.015$ [15]. В рассматриваемом случае он оказался равным $r_{max} \approx 3.2$ nm.

После РКУП и последующей холодной прокатки плотность дислокаций возросла (табл. 1). Однако после отжига она обычно уменьшается. Как следует из проведенных расчетов (рис. 5), вклад дислокаций в удельное сопротивление пренебрежимо мал. Согласно вычислениям по формулам (6), (13)–(16) с учетом значений удельного сопротивления $\rho_{TCu} \approx 1.7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ и плотности дислокаций в состоянии 4ЕСАР+СR (табл. 1), зависимость удельного сопротивления $\rho = \rho_{Cr} + \rho_{disl} + \rho_{TCu} + \rho_{sec}$ от объемной доли частиц вторичной фазы f_{sec} имеет вид, представленный на рис. 6. Удельное сопротивление 84% IACS, которое соответствует экспериментальному значению, полученному авторами работы [5], достигается при значении радиуса выделений $R = r_{max}$ и объемной доле частиц вторичной фазы, равной $f_{sec} \approx 0.0057$ (рис. 6). При этом в результате выделения частиц вторичной фазы концентрация атомов хрома в матрице уменьшилась. Объемной доле частиц вторичной фазы $f_{sec} \approx 0.0057$, как следует из формулы (13) (рис. 3), соответствует концентрация атомов Cr, равная $\Delta C_{Cr} = 5.1 \cdot 10^{-4}$. Тогда, согласно проведенным оценкам, вкладу каждого из дефектов кристаллической решетки в удельное сопротивление ρ соответствуют значения, представленные в табл. 4. При этом $\rho_{disl} = 5.01 \cdot 10^{-11} \Omega \cdot m$. Учет даже максимального значения плотности дислокаций ρ_{tot} , соответствующего состоянию 4ЕСАР+СR, не оказал ощутимого влияния на величину удельного сопротивления. Значит, сделанный выбор объемной доли частиц вторичной фазы верен.

В данном случае напряжение течения включает вклад сформировавшихся при термообработке когерентных частиц вторичной фазы σ_{sec} :

$$\sigma_i = \sigma_p + M\alpha Gb\sqrt{\rho_{tot}} + \sigma_{sec}. \quad (18)$$

Оценка упрочнения когерентными частицами σ_{sec} , проведенная согласно формуле (4) при значении радиуса частиц $R = r_{max}$, привела к значению $\sigma_{sec} \approx 270$ МПа (табл. 3). Из уравнения (18) с учетом значения напряжения σ_{yi} (табл. 3) следует, что начальная плот-

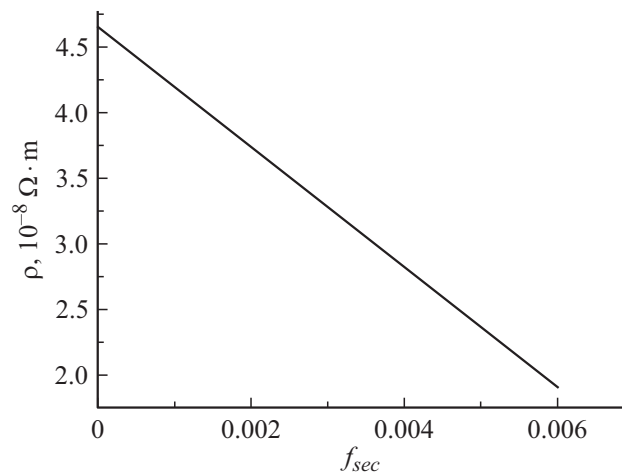


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления ρ сплава Cu-0.5 Cr, взятого в состоянии 4ЕСАР+СR+А от объемной доли частиц вторичной фазы f_{sec} .

ность дислокаций была равна $1.49 \cdot 10^{14} m^{-2}$. Соответственно вклад дислокаций в удельное сопротивление составил $\rho_{disl} = 7.81 \cdot 10^{-12} \Omega \cdot m$, который не повлиял на значение удельного сопротивления сплава (табл. 4). В момент достижения предела прочности σ_{ui} (табл. 3) плотность дислокаций достигла значения $1.55 \cdot 10^{14} m^{-2}$. Плотности дислокаций в указанных состояниях по сравнению с таковыми в состояниях 4ЕСАР и 4ЕСАР+СR (табл. 1) уменьшились в результате отжига. Дислокационное упрочнение составило $\sigma_{dislY} = 149$ МПа и $\sigma_{dislu} = 152$ МПа соответственно. В состоянии после 4ЕСАР — $\sigma_{dislY} = 352$ МПа и $\sigma_{dislu} = 359$ МПа. Однако напряжения, соответствующие пределу текучести σ_{yi} и прочности σ_{ui} в состоянии 4ЕСАР+СR+А, выше (табл. 3) по сравнению с таковыми в состоянии 4ЕСАР благодаря упрочнению частицами вторичной фазы (табл. 3). Плотность дислокаций в момент достижения предела прочности увеличилась на $0.33 \cdot 10^{14} m^{-2}$ в состоянии 4ЕСАР, в состоянии 4ЕСАР+СR+А — на $0.06 \cdot 10^{14} m^{-2}$. Частицы вторичной фазы препятствуют скольжению дислокаций, замедляя процесс их размножения и отдаляя момент достижения состояния насыщения, а значит, и предела прочности сплава.

Проведенный анализ электропроводности сплава Cu-0.5 wt.% Cr, взятого в различных структурных состояниях, показал, что существенный вклад в его удельное сопротивление после четырех проходов РКУП, когда в структуре отсутствовали частицы вторичной фазы, вносят растворенные в матрице атомы Cr, а также тепловые колебания атомов кристаллической решетки (табл. 4). В то же время, согласно проведенным по формуле (15) оценкам, вклад в удельное сопротивление сплава частиц вторичной фазы, сформировавшихся в результате холодной прокатки после четырех проходов РКУП и последующего отжига при температуре 450°C в течение 1 h оказался на два порядка меньше, а оставшихся

Таблица 4. Расчетные значения удельных электросопротивлений, обусловленных дефектами кристаллической решетки, и удельного сопротивления ρ сплава Cu-0.5 wt.% Cr в различных структурных состояниях

Состояние	$\rho_{Cr}, \Omega \cdot m$	$\rho_{disl}, \Omega \cdot m$	$\rho_{sec}, \Omega \cdot m$	$\rho_{TCu}, \Omega \cdot m$	$\rho, \Omega \cdot m$
4ЕСАР	$2.96 \cdot 10^{-8}$	$4.37 \cdot 10^{-11}$	—	$1.70 \cdot 10^{-8}$	$4.66 \cdot 10^{-8}$
4ЕСАР+СR+А	$2.48 \cdot 10^{-9}$	$7.81 \cdot 10^{-12}$	$9.72 \cdot 10^{-10}$	$1.70 \cdot 10^{-8}$	$2.05 \cdot 10^{-8}$

в матрице растворенных атомов Cr на порядок меньше вклада тепловых колебаний кристаллической решетки (табл. 4). Выделение примесных атомов из раствора и формирование частиц вторичной фазы способствовало формированию наноструктурного материала, обладающего высокой электропроводностью и повышенными прочностными характеристиками.

Заключение

Прочность и электропроводность сплавов системы Cu-Cr зависят от состояния их микроструктуры. В результате термообработки наноструктурных сплавов, полученных в результате ИПД, происходит выделение примесных атомов Cr из раствора с образованием частиц вторичной фазы, которые являются препятствиями на пути скользящих дислокаций. Такой процесс способствует формированию в таких материалах высокопрочных состояний, обладающих более высокой пластичностью. Дислокационное упрочнение в сплаве Cu-0.5 wt.% Cr после четырех проходов РКУП и последующего отжига при температуре 450°C в течение 1 h оказалось меньше такого после четырех проходов РКУП на 203 МПа. В момент достижения предела прочности — на 207 МПа. Упрочнение в результате выделения частиц вторичной фазы составило 270 МПа, что послужило причиной более высокой прочности в указанном состоянии, чем в состоянии после четырех проходов РКУП.

Увеличение размеров частиц вторичной фазы в результате выделения легирующих атомов привело к повышению электрической проводимости такого материала, так как вклад в удельное сопротивление растворенных атомов Cr уменьшился на порядок. Вклад частиц вторичной фазы оказался на порядок меньше вклада легирующих атомов. При этом вклад дислокаций в электропроводность был пренебрежимо мал.

Механические прочностные характеристики материала и его электропроводящие свойства оказываются взаимосвязанными. Анализ вклада различных структурных параметров объемных наноструктурных металлических материалов в их прочность и электропроводность выявил, что увеличение размера частиц вторичной фазы и их объемной доли приводит к повышению прочностных характеристик и в то же время способствует понижению удельного сопротивления таких материалов. Возрастание плотности дислокаций повышает прочность и практически не влияет на их электропроводность.

Твердорастворное упрочнение пренебрежимо мало. В то же время легирующие атомы вносят значительный вклад в удельное сопротивление.

Представленные аналитические зависимости позволяют прогнозировать прочностные характеристики и электропроводность материала при известных значениях структурных параметров, или по известным значениям электропроводности и прочностных характеристик определять неизвестные значения структурных параметров.

Представленный метод исследования позволяет на основе предварительного прогнозирования планировать технологию обработки металлического материала для формирования требуемых прочностных и электропроводящих свойств, не прибегая к многочисленным трудоемким и дорогостоящим экспериментам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации проекта № 16.1969.2017/4.6.

Список литературы

- [1] *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 271 с.
- [2] *Мурашкин М.Ю., Кильмаметов А.Р., Валиев Р.З.* // ФММ. 2008. Т. 106. № 1. С. 93–99. [*Murashkin M.Yu., Kilmametov A.R., Valiev R.Z.* // Phys. Met. Metallogr. 2008. Vol. 106. N 1. P. 90–96.]
- [3] *An X.H., Lin Q.Y., Wu S.D., Zhang Z.F., Figueiredo R.B., Gao N., Langdon T.G.* // Scripta Mater. 2011. Vol. 64. P. 954–957.
- [4] *Zhao Y., Bingert J.F., Liao X., Cui B., Han K., Sergueeva A.V., Mukherjee A.K., Valiev R.Z., Langdon T.G., Zhu Y.T.* // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 2949–2953.
- [5] *Wei K.X., Wei W., Wang F., Du Q.B., Alexandrov I.V., Hu J.* // Mater. Sci. Engineer.: A. 2011. Vol. 528. N 3. P. 1478–1484.
- [6] *Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Bourgon J., Champion Y., Valiev R.Z.* // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115. N 19. P. 194301. DOI: 10.1063/1.4874655
- [7] *Howie A.* // Philosophical Magazine. 1960. Vol. 5. N 51. P. 251–271. DOI: 10.1080/14786436008235840
- [8] *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.
- [9] *Кузнецов М.И.* Основы электротехники. М.: Высшая школа, 1964. 560 с.
- [10] *Wei K.X., Wei W., Alexandrov I.V., Du Q.B., Hu J.* // Advanc. Mater. Res. Vol. 391–392. 2012. P. 385–389.
- [11] *Lee S., Matsunaga H., Sauvage X., Horita Z.* // Mater. Characterization. 2014. Vol. 90. P. 62–70.

- [12] *Vinogradov A., Patlan V., Suzuki Y., Kitagawa K., Kopylov V.I.* // Acta Mater. 2002. Vol. 50. N 7. P. 1639–1651.
- [13] *Peierls R.* // Proc. Phys. Soc. 1940. Vol. 52. P. 34–37.
- [14] *Конрад Х.* В сб.: Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко. М.: Металлургия, 1973. С. 206.
- [15] *Liu P., Kang B.X., Cao X.G., Huang J.L., Gu H.C.* // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 1691–1694.
- [16] *Хаазен П.* // Физическое металловедение. М.: Мир, 1968. С. 248–326.
- [17] *Флейшер Р., Хаббард У.* В сб.: Структура и механические свойства металлов / Под ред. В.А. Алексеева. М.: Металлургия, 1967. С. 85.
- [18] *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. М.: МИСИС, 1997. 527 с.
- [19] *Гольдштейн М.И., Фарбер Б.М.* Дисперсионное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
- [20] *Эшби И.Ф.* // Физика прочности и пластичности. М.: Металлургия, 1972. С. 88–107.
- [21] *Gerold V.* In: Dislocations in Solids / Ed. by F.R.N. Nabarro, North Holland. 1979. Vol. 4. P. 220.
- [22] *Ardell A.J.* // Metall. Trans. A. 1985. Vol. 16. P. 2131–2162.
- [23] *Хири П.Б., Хэмфри Ф.Дж.* // Физика прочности и пластичности. М.: Металлургия, 1972. С. 158–186.
- [24] *Foreman A.J.E., Maki M.I.* // Phil. Mag. 1966. Vol. 14. N 9. P. 911–924.
- [25] *Бардин Джон* // УФН. 1941. Т. XXV. Вып. 1. С. 19–54.
- [26] *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. Т. II. М.: Физматлит, 2005. 544 с.
- [27] *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 488 с.
- [28] *Блатт Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с.
- [29] Коллективный автор. Физика низких температур. СПб.: ИЛ, 1959. 452 с.
- [30] *Matthiessen A., Vogt C.* // Philosophical Transactions — The Royal Society. 1864. Vol. 154. P. 167–200.
- [31] *Miyajima Y., Komatsu S.Y., Mitsuhashi M., Hata S., Nakashima H., Tsuji N.* // Philosophical Magazine. 2010. Vol. 90. N 34. P. 4475–4488.
- [32] *Botcharova E., Freudemberger J., Schultz L.* // Acta Mater. 2006. Vol. 54. N 12. P. 3333–3341.
- [33] *Морозов А.И.* Физика твердого тела. Электроны в кристалле. Металлы. Полупроводники. Диэлектрики. Магнетики. Сверхпроводники. М.: МИРЭА, 2008. 183 с.
- [34] *Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С., Уильямс А., Барт У., Лэнг Н.* Теория неоднородного электронного газа. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [35] *Harrison W.A.* // J. Phys. Chem. Sol. 1958. Vol. 5. P. 44–46.
- [36] *Sanders P.G., Withey A.B., Weertman J.R.* et al. // Mater. Sci. Eng. A. 1995. Vol. 204. P. 7–15.
- [37] *Alexandrov I.V., Sitdikov V.D., Abramova M.M., Sarkeeva E.A., Wei K.X., Wei W.* // J. Mater. Engineer. Performance. 2012. Vol. 25. P. 4303–4309.
- [38] *Blevitt T.H., Coltman R.R., Redman J.K.* // Phys. Rev. 1954. Vol. 93. N 4. P. 891.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.891>