

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.296:539.89

ЭВОЛЮЦИЯ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ
СИСТЕМЫ Cu–Cr–Zr С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ
ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2021 г. Р. Г. Чембарисова^а, *, А. В. Галактионова^а, А. М. Ямилева^а

^аУфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса, 12, Уфа, 450008 Россия

*e-mail: chroza@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.08.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 14.09.2020 г.

Методами аналитического моделирования проведен анализ эволюции частиц вторичных фаз в процессе равноканального углового прессования и последующего отжига сплава Cu–0.6Cr–0.1Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора. Показано, что наблюдающееся экспериментально падение удельной электрической проводимости сплава в процессе деформирования возможно при условии фрагментации частиц вторичных фаз. А восстановление удельной электропроводимости в результате последующего отжига – при дополнительном выделении атомов Cr в виде мелких частиц из матрицы, которая практически полностью освобождается от легирующих элементов, и коагуляции сформировавшихся ранее частиц.

Ключевые слова: сплав Cu–0.6Cr–0.1Zr, ультрамелкозернистая структура, частицы вторичных фаз, удельное электрическое сопротивление

DOI: 10.31857/S0015323021010022

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные частицы определяют как механические, так и физические свойства сплавов. Поэтому весьма важно знать закономерности эволюции частиц вторичных фаз при различных воздействиях на материал [1–3]. Например, удельная электропроводимость сплава Cu–0.5 вес. % Cr, подвергнутого высокотемпературной термообработке при 1000°C в течение 0.5 часа с последующей закалкой в 5%-ном растворе NaCl для формирования пересыщенного твердого раствора, составила 36% IACS [4]. Микротвердость – 82 Нв. Сплавы системы Cu–Cr–Zr являются дисперсионно упрочняемыми. Однако такое упрочнение ограничено низкой растворимостью Cr и Zr в медной матрице [5]. Дополнительно повысить прочность медных сплавов возможно благодаря методам интенсивной пластической деформации, за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Например, микротвердость сплава Cu–0.5 вес. % Cr после двух проходов равноканального углового прессования (РКУП) увеличилась вдвое. При этом удельная электропроводимость осталась примерно равной исходному значению и составляла ~35% IACS. В работе [6] проведен анализ удельного сопротивления подвергнутого 4 проходам

РКУП сплава Cu–1.8 вес. % Cr–0.8 вес. % Zr, после предварительной высокотемпературной термообработки при 1000°C в течение 0.5 ч с последующей закалкой в 5%-ном растворе NaCl. Согласно результатам моделирования, отсутствие выраженного влияния РКУП на электропроводящие свойства сплава объясняется тем, что повышение удельного сопротивления, обусловленного наличием границ зерен (ГЗ), на 4 порядка по сравнению с таковым в крупнокристаллическом (КК) состоянии компенсируется преимущественно выделением легирующих элементов в мелкие частицы вторичных фаз.

Цель данной работы – анализ методами аналитического моделирования эволюции частиц вторичных фаз в процессе РКУП сплава Cu–0.6 вес. % Cr–0.1 вес. % Zr, отожженного при температуре 450°C в течение 4.5 ч, исходя из наблюдающегося экспериментально характера изменения его удельной электрической проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Детали методов обработки сплава Cu–0.6 вес. % Cr–0.1 вес. % Zr и экспериментального изучения

его физико-механических свойств представлены в работах [7, 8]. Образцы сплава выдерживали при температуре 450°C в течение 4.5 ч, после чего подвергали РКУП при комнатной температуре по схеме Вс с углом пересечения каналов 90°. Последующий отжиг проводили при температуре 450°C в течение одного часа.

В результате первого отжига было получено исходное КК-состояние с минимальной концентрацией пересыщенного твердого раствора (ТР). Зерна были вытянуты вдоль продольной оси образца. Их средний поперечный размер был равен 47.2 ± 1.5 мкм. В сплаве наблюдались частицы различной морфологии и химического состава. Электронно-микроскопические исследования методом экстракционных реплик показали, что наблюдаются стержневидные хромовые, квадратные медно-циркониевые, овальные и круглые медно-хромовые частицы. На микроуровне средний размер мелких частиц составлял 8 нм, среднее расстояние между частицами – 120 ± 5 нм. На мезоуровне наблюдались крупные частицы, средний размер которых составил 2.0 мкм, среднее расстояние между частицами – 18.0 ± 0.2 мкм. Выявленные медно-хромовые частицы имеют ориентационное соотношение Курдюмова–Закса или Нишияма–Вассермана, а медно-циркониевые частицы $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ – [200] Cu // [422] $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ [9, 10]. Следовательно, есть хотя бы одна плоскость скольжения в частице, совпадающая с таковой в медной матрице, по которой она может перерезаться. Границы частиц Cu_5Zr являются когерентными, но они не перерезаются дислокациями.

В результате 8 проходов РКУП (состояние 8РКУП) сформировалась УМЗ-структура со средним размером фрагментов, равным 110 ± 15 нм. Среднее расстояние между крупными частицами уменьшилось до 12.0 ± 0.3 мкм, что объяснялось механической фрагментацией крупных частиц. Предполагалось, что их средний размер составил примерно 1.5 мкм. Среднее расстояние между мелкими частицами уменьшилось до 60 нм, что соответствует увеличению плотности частиц со средним размером около 6 нм. В состоянии 8РКУП удельная электрическая проводимость составляла 78% IACS, в то время как в исходном состоянии она была равна 84% IACS. По предположению авторов [7, 8], причиной такого падения удельной электропроводимости явился процесс деформационно-индуцированного растворения частиц и формирование ТР.

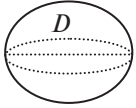
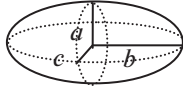
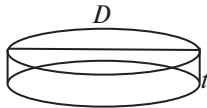
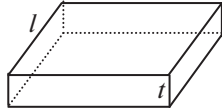
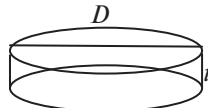
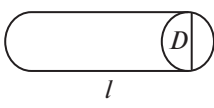
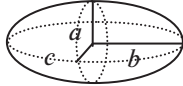
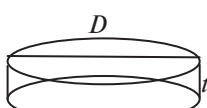
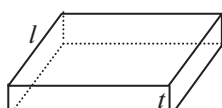
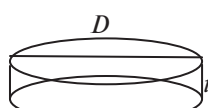
В результате последующего отжига (состояние 8РКУП + А) наблюдался процесс коагуляции и роста крупных частиц. Средний размер частиц составил примерно 1.1 мкм. Результаты исследования распределения частиц по размерам в состоянии 8РКУП + А, полученные на мезоуровне с помощью растрового электронного микроскопа [7, 8], пока-

зали, что появились частицы значительных размеров, достигающих 4 и 5 мкм. Однако, доля частиц, размеры которых больше 1 мкм, оказалась меньше, чем в состоянии 8РКУП. В результате средний размер частиц после коагуляции оказался меньше, чем в состоянии 8РКУП. Среднее расстояние между крупными частицами составило 16.0 ± 0.3 мкм. Среднее расстояние между мелкими частицами уменьшилось до 42 ± 2 нм, что эквивалентно повышению плотности частиц со средним размером около 6 нм. Увеличение плотности мелких частиц после отжига объяснялось авторами увеличением концентрации ТР в результате деформационно – индуцированного растворения частиц в процессе РКУП [7, 8]. Удельная электропроводимость в состоянии 8РКУП + А составила 86% IACS.

Известно, что в литом состоянии сплав, содержащий Cr и Zr, состоит из дендритов твердого раствора на основе меди с крупными частицами вторичных фаз, распределенными по границам дендритов, согласно диаграммам состояния [11]. Отжиг закаленных образцов сплава приводит к распаду пересыщенного ТР и выделению частиц вторичных фаз, содержащих Cr и Zr [5]. Модельное представление частиц в исходном отожженном состоянии сплава Cu–0.6 вес. % Cr–0.1 вес. % Zr приведено в табл. 1. Стержнеобразные мелкие частицы Cr характеризовали длиной l и диаметром D (табл. 1). Предполагалось, что эллипсоидальные частицы CuCr_4 имели малые полуоси $a = c$, и большую полуось b , значения которых были выбраны согласно имеющимся экспериментальным данным о соотношении между ними [12]. Дискообразные частицы CuCr , растущие в двух направлениях, в дополнение к трансформации in situ зон Гринье–Принстона (ГП) в фазу CuCr_4 , имели, как было принято, толщину t , диаметр круглого сечения D (табл. 1). Дискообразные частицы Cu_5Zr согласно имеющимся данным о соотношении между толщиной t и диаметром D таких частиц [11, 12] имели размеры, представленные в табл. 1. Рост дискообразных зон ГП сопровождается их превращением в фазу Cu_5Zr . Образование фазы $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ было выявлено в сплаве Cu–0.31% Cr–0.21% Zr во время старения при 450°C [13]. Известно, что эта фаза может заменить фазу Cu_5Zr во время старения из-за более низкой энергии Гиббса. В данном случае наблюдались пластинчатые частицы квадратного сечения [7, 8]. Было принято, что сторона квадрата равна l , толщина пластины t . Их значения были выбраны согласно известным данным о соотношении таких размеров для дискообразных частиц Cu_5Zr , рост которых происходит вдоль плоскостей $\{111\}_{\text{Cu}}$.

Предполагалось, что крупные частицы Cr имели сферическую форму с диаметром равным D . Частицы CuCr_4 – эллипсоидальную форму со значениями малых полуосей $a = c$ и значением

Таблица 1. Модельное представление частиц вторичных фаз в сплаве Cu–0.6 вес. % Cr–0.1 вес. % Zr, взятом в исходном и 8РКУП состояниях; значения суммарных сечений рассеяния электронов S_{li} , S_{si} на крупных и мелких частицах соответственно

Cr	CuCr ₄	CuCr	Cu ₅₁ Zr ₁₄	Cu ₅ Zr
Крупные частицы				
Исходное состояние				
 $D = 2.00$ мкм $S_{11} = \pi(D/2)^2$	 $a = c = 0.3$ мкм $b = 1.0$ мкм $S_{12} = \pi ac + \pi ab$	 $t = 0.30$ мкм $D = 2.00$ мкм $S_{13} = \pi(D/2)^2 + Dt$	 $t = 0.32$ мкм $l = 2.00$ мкм $S_{14} = \pi l^2 + lt$	 $t = 0.32$ мкм $D = 2.00$ мкм $S_{15} = \pi(D/2)^2 + Dt$
Состояние 8РКУП				
$D = 1.53$ мкм	$a = c = 0.3$ мкм $b = 0.77$ мкм	$t = 0.30$ мкм $D = 1.53$ мкм	$t = 0.32$ мкм $l = 1.53$ мкм	$t = 0.32$ мкм $D = 1.53$ мкм
Мелкие частицы				
Исходное состояние				
 $D = 2$ нм $l = 8$ нм $S_{s1} = \pi(D/2)^2 + Dl$	 $a = c = 1$ нм $b = 4$ нм $S_{s2} = \pi ac + \pi ab$	 $t = 1$ нм $D = 8$ нм $S_{s3} = \pi(D/2)^2 + Dt$	 $t = 1$ нм $l = 8$ нм $S_{s4} = \pi l^2 + lt$	 $t = 1$ нм $D = 8$ нм $S_{s5} = \pi(D/2)^2 + Dt$
Состояние 8РКУП				
$D = 2$ нм $l = 6$ нм	$a = c = 1$ нм $b = 3$ нм	$t = 1$ нм $D = 6$ нм	$t = 1$ нм $l = 6$ нм	$t = 1$ нм $D = 6$ нм

большой полуоси, равным b (табл. 1). Пластинчатые частицы CuCr имели толщину t , диаметр круглого сечения – D . Предполагалось, что крупные частицы фазы Cu₅Zr имели форму пластинок толщиной t и диаметра D . Пластинчатые частицы Cu₅₁Zr₁₄ с квадратным сечением имели толщину t . Длина стороны квадрата была принята равной l . Соотношения размеров крупных частиц были выбраны по аналогии с таковыми для мелких частиц (табл. 1).

Мелких частиц было в γ^3 раз больше, чем крупных, где $\gamma = L_l/L_s$. L_l – расстояние между крупными частицами, L_s – расстояние между мелкими частицами. Предполагалось, что мелкие частицы различных фаз i , содержащие Cr, обнаруживаются с одинаковой вероятностью P_{Cr} . При этом число таких частиц фазы i составляет $(1/3)N_{ps}(Cr) = (1/3)\gamma^3 N_{pl}(Cr)$, где $N_{ps}(Cr)$ и $N_{pl}(Cr)$ – общее число мелких и крупных частиц, содержащих Cr соответственно. Мелкие частицы различных фаз i , содержащие Zr, также обнаружи-

ваются с одинаковой вероятностью P_{Zr} , число таких частиц фазы i составляет $(1/2)N_{ps}(Zr) = (1/2)\gamma^3 N_{pl}(Zr)$, где $N_{ps}(Zr)$ и $N_{pl}(Zr)$ – общее число мелких и крупных частиц, содержащих Zr, соответственно. Число крупных частиц, содержащих атомы Cr и Zr можно определить соответственно согласно формулам:

$$N_{pl}(Cr) = \frac{3N_{Cu}\mu_{Cu}\alpha W_{secCr}}{\mu_{Cr}(\gamma^3 N_{pCrS} + N_{pCrI})}, \quad (1)$$

$$N_{pl}(Zr) = \frac{2N_{Cu}\mu_{Cu}\alpha W_{secZr}}{\mu_{Zr}(\gamma^3 N_{pZrS} + N_{pZrI})}, \quad (2)$$

$$\alpha = n_{Cr} \frac{\mu_{Cr}}{\mu_{Cu}} + n_{Zr} \frac{\mu_{Zr}}{\mu_{Cu}} + 1 = \alpha_1 + \alpha_2 + 1, \quad (3)$$

$$n_{Cr} = \frac{W_{Cr}}{1 - W_{Cr} - W_{Zr}} \frac{\mu_{Cu}}{\mu_{Cr}}, \quad (4)$$

$$n_{Zr} = \frac{W_{Zr}}{1 - W_{Zr} - W_{Cr}} \frac{\mu_{Cu}}{\mu_{Zr}}.$$

Таблица 2. Число атомов легирующих элементов в одной частице, объемные доли крупных f_{secli} и мелких f_{secsi} частиц фаз в исходном состоянии, номер фазы i

Фазы	N_{pCrSi}	N_{pCrI}	N_{pZrSi}	N_{pZrI}	f_{secsi}	f_{secli}	i
Cr	1.872×10^3	3.489×10^{11}			1.0×10^{-4}	5.8×10^{-3}	1
CuCr ₄	1.804×10^3	2.525×10^{10}			1.3×10^{-4}	5.2×10^{-4}	2
CuCr	2.829×10^3	3.959×10^{10}			3.1×10^{-4}	1.3×10^{-3}	3
Cu ₅₁ Zr ₁₄			1.379×10^3	1.929×10^{10}	4.6×10^{-4}	1.9×10^{-3}	4
Cu ₅ Zr			0.872×10^3	1.220×10^{10}	3.6×10^{-4}	1.5×10^{-3}	5

W_{Cr} , W_{Zr} – массовые доли атомов Cr и Zr в сплаве, $W_{Cr} = 6.0 \times 10^{-3}$, $W_{Zr} = 1.0 \times 10^{-3}$; N_{Cr} , N_{Zr} , N_{Cu} – число атомов Cr, Zr и Cu в сплаве; μ_{Cr} , μ_{Zr} , μ_{Cu} – относительные атомные массы Cr, Zr и Cu соответственно, $\mu_{Cr} = 51.996$, $\mu_{Zr} = 91.225$, $\mu_{Cu} = 63.546$. W_{secCr} , W_{secZr} – массовые доли атомов Cr и Zr в частицах вторичных фаз в исходном состоянии. $W_{secCr} = 0.58$ вес. %, $W_{secZr} = 0.1$ вес. %.

$$N_{pCrS} = \sum_{i=1}^3 N_{pCrSi}, \quad N_{pCrI} = \sum_{i=1}^3 N_{pCrIi}, \quad (5)$$

$$N_{pZrS} = \sum_{i=4}^5 N_{pZrSi}, \quad N_{pZrI} = \sum_{i=4}^5 N_{pZrIi}, \quad (6)$$

где N_{pCrSi} , N_{pCrIi} – число атомов Cr в одной маленькой и в одной большой частице фазы i соответственно. N_{pZrSi} , N_{pZrIi} – число атомов Zr в одной маленькой и в одной большой частице состава i соответственно. Объемные доли мелких частиц фазы i , содержащих атомы Cr и Zr, при этом соответственно были равны

$$f_{secsi} = f_{secCrSi} = \frac{V_{psi} \gamma^3 \mu_{Cu} \alpha W_{secCr}}{\mu_{Cr} (\gamma^3 N_{pCrS} + N_{pCrI}) V_{sa}}, \quad i = 1, 2, 3; \quad (7a)$$

$$f_{secsi} = f_{secZrSi} = \frac{V_{psi} \gamma^3 \mu_{Cu} \alpha W_{secZr}}{\mu_{Zr} (\gamma^3 N_{pZrS} + N_{pZrI}) V_{sa}}, \quad i = 4, 5, \quad (7b)$$

V_{psi} – объем маленькой частицы вторичной фазы i .

$$V_{sa} = n_{Cr} \Omega_{Cr} + n_{Zr} \Omega_{Zr} + \Omega_{Cu}, \quad (8)$$

где Ω_{Cu} , Ω_{Zr} , Ω_{Cr} – объемы атомов Cu, Zr и Cr соответственно. $\Omega_{Cu} = \mu_{Cu} m_0 / \rho_{densCu} \approx 11.82 \times 10^{-30} \text{ м}^3$, $\Omega_{Zr} = \mu_{Zr} m_0 / \rho_{densZr} \approx 23.28 \times 10^{-30} \text{ м}^3$, $\Omega_{Cr} = \mu_{Cr} m_0 / \rho_{densCr} \approx 12.00 \times 10^{-30} \text{ м}^3$, где ρ_{densCr} – плотность Cr, ρ_{densCu} – плотность Cu, ρ_{densZr} – плотность

Zr, m_0 – атомная единица массы. Объемные доли крупных частиц вычислялись согласно формуле

$$f_{secli} = \frac{V_{pli}}{V_{psi} \gamma^3} f_{secsi}, \quad (9)$$

где V_{pli} – объем крупной частицы вторичной фазы i . Число атомов легирующих элементов в одной частице фазы i и объемные доли фаз в исходном состоянии представлены в табл. 2.

Считалось, что в процессе РКУП происходила фрагментация частиц вторичных фаз, за исключением частиц Cu₅Zr. Предполагалось, что при этом изменялся только один размер частиц. Соответственно объемные доли крупных и мелких частиц, а также массовые доли выделившихся в частицы вторичных фаз легирующих элементов оставались такими же, что и в исходном состоянии. Растворения частиц не происходило. Морфология частиц в состоянии 8РКУП осталась аналогичной таковой в исходном состоянии. Их размеры приняли значения, представленные в табл. 1.

Известно, что в результате повторного отжига происходит коагуляция частиц [14]. Об этом свидетельствует и увеличение расстояния между крупными частицами в состоянии 8РКУП + А [7, 8]. Среднее расстояние становится равным 16.0 ± 0.3 мкм. Предполагалось, что отжиг привел в то же время к выделению из раствора мелких частиц Cr. Средний размер мелких частиц при этом стал равным примерно 6 нм. В пользу дополнительного выделения мелких частиц свидетельствует и уменьшение расстояния между ними до значения 42 ± 2 нм. Согласно данным работы [15], при распаде пересыщенного твердого раствора в хромовой бронзе после термомеханической обработки протекает не только гомогенное, но и гетерогенное зарождение частиц хрома на дислокациях, и возможно изменение формы частиц хрома на сферическую [11, 16]. Соответственно предполагалось, что мелкие частицы Cr приобретают сферическую фор-

му. В то же время выделяются сферические частицы Cr из раствора [12]. Объемная доля выделившихся мелких частиц Cr была рассчитана согласно формуле

$$f'_{\text{secCr}} = \frac{\mu_{\text{Cu}} \alpha m_0 \Delta W_{\text{secCr}}}{\rho_{\text{densCr}} (n_{\text{Cr}} \Omega_{\text{Cr}} + n_{\text{Zr}} \Omega_{\text{Zr}} + \Omega_{\text{Cu}})}, \quad (10)$$

где ΔW_{secCr} – массовая доля выделившихся из раствора атомов Cr. Считалось, что в результате коагуляции мелкие и крупные частицы остальных фаз также приняли сферическую форму. Площади сечений рассеяния электронов на мелких и крупных частицах фаз стали равными $S_{si} = \pi(D_s/2)^2$ и $S_{li} = \pi(D_l/2)^2$ соответственно, где $D_s = 6$ нм, $D_l = 1.13$ мкм. Коагуляция не привела к изменению объемных долей частиц, находящихся в сплаве. Лишь объемная доля фазы Cr f'_{secCrsl} при этом получила приращение $f'_{\text{secCr}}.$

УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СПЛАВА В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ, В СОСТОЯНИЯХ 8РКУП И 8РКУП + А

В исходном отожженном состоянии плотность дислокаций мала и составляет $q_{\text{tot}} \approx 6.5 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$ [12]. Предполагалось, что углы разориентации между зернами являются малыми [12]: $0 < \Theta < \Theta^*$, $\Theta^* = 16^\circ$. Плотность дислокаций в ГЗ была оценена согласно формуле $q_w = 1/(dH)$, где $H = b/2\sin(\Theta/2)$, d – размер зерна. Среднее значение плотности дислокаций в малоугловых ГЗ была равна [17]

$$\langle q_{w1} \rangle = \frac{4}{\Theta^*} \int_0^{\Theta^*/2} \frac{1 \sin Z}{d b} dZ = \frac{0.415 \times 10^9}{d}. \quad (11)$$

Согласно проведенным расчетам $\langle q_{w1} \rangle = 8.8 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$. При этом было принято во внимание, что в области углов разориентации $\Theta < \Theta_c$ значение вектора Бюргерса равно $b = b_B = a\sqrt{2}/2$, в области углов разориентации $\Theta_c < \Theta < \Theta^*$ – $b = 2h_c \sin(\Theta/2)$ [18], где $h_c = 7b_B$. Средняя плотность решеточных дислокаций с учетом объемной доли f ГЗ ($f = 0.03$ [19]) составила $q_c \approx 6.4 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$. Соответственно вклад дислокаций в удельное сопротивление сплава ρ_{disl} [20, 21] был вычислен согласно формуле

$$\rho_{\text{disl}} = \frac{\hbar k^2 l^2 q_c}{9n_e e^2} \left(1 - \frac{\sin 2kl}{2kl}\right), \quad (12)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, $\lambda = h/(m^*u_F)$ – длина волны электрона, h ($\hbar = h/2\pi$) – постоянная Планка, m^* – эффективная масса электрона, n_e – плотность электронов, e – величина заряда электрона, u_F – скорость Ферми. Размеры области рас-

сеяния электронов были приняты равными $l \approx 1.55b_B$ [20].

Вклад малоугловых ГЗ в удельное сопротивление в исходном состоянии определялся согласно формуле $\rho_{gb}^l \approx 1.055 \times 10^{-16}/d$ [17].

В состоянии 8РКУП плотность дислокаций достигает значения $q_{\text{tot}} \approx 4.0 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ [12]. При этом 70% углов разориентации между зернами являются высокими ($\Theta^* < \Theta < \Theta_s/2$), $\Theta_s = \pi/2$. [11]. Средняя плотность дислокаций в высокоугловых ГЗ вычислялась согласно формуле

$$\langle q_{wh} \rangle = \frac{8}{(\Theta_s - 2\Theta^*)} \int_{\Theta^*/2}^{\Theta_s/4} \frac{1 \sin Z}{d b} dZ. \quad (13)$$

В области высоких углов разориентации значение вектора Бюргерса равно $b = 2h_c \sin(\Theta^*/2)$ [18]. Формулу (13) можно представить в виде $\langle q_{wh} \rangle = 1.051 \times 10^9/d \text{ м}^{-2}$. Средняя плотность дислокаций в ГЗ УМЗ образца в состоянии 8РКУП была равна $q_w = 0.7\langle q_{wh} \rangle + 0.3\langle q_{w1} \rangle \approx 7.8 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Средняя плотность решеточных дислокаций с учетом объемной доли f ГЗ – $q_c \approx 1.7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Вклад ГЗ в удельное сопротивление сплава в состоянии 8РКУП вычисляли согласно формуле

$$\rho_{gb} = 0.7\rho_{gb}^h + 0.3\rho_{gb}^l \approx 0.7 \times 5.600 \times 10^{-16}/d + 0.3 \times 1.055 \times 10^{-16}/d, \quad (14)$$

где ρ_{gb}^h – вклад высокоугловых ГЗ [17].

При вычислении вклада тепловых колебаний кристаллической решетки ρ_T было принято, что в областях, занятых частицами, содержащими Cr, удельное сопротивление сплава равно удельному сопротивлению Cr. В то же время в областях сплава, занятых частицами, содержащими Zr, удельное сопротивление считалось равным удельному сопротивлению Cu [17]. Такое предположение дает несколько заниженную оценку значения величины ρ_T .

При вычислении вклада частиц фаз в удельное сопротивление была учтена вероятность рассеяния электронов на поверхностях разных сечений частиц (табл. 1). Электроны с одинаковой вероятностью могут рассеиваться на них. Вклады крупных ρ_{secl} и мелких ρ_{secs} частиц вторичных фаз i вычислялись согласно формулам [17]:

$$\rho_{\text{secl}} = \frac{m_e u_F}{n_a e^2} \frac{f_{\text{secl}i}}{V_{\text{pli}}} S_{li}, \quad \rho_{\text{secs}} = \frac{m_e u_F}{n_a e^2} \frac{f_{\text{secs}i}}{V_{\text{psi}}} S_{si}, \quad (15)$$

где n_a – плотность атомов решетки, m_e – масса электрона.

Таблица 3. Модельные значения вкладов дефектов кристаллической структуры в удельное сопротивление ρ , модельные δ и экспериментальные $\delta_{\text{эксп}}$ значения удельной электропроводимости сплава Cu–0.6 вес. % Cr–0.1 вес. % Zr, взятого в различных структурных состояниях

Вклады	Состояние		
	Исходное	8РКУП	8РКУП+А
ρ_{secCrI} , Ом м	7.347×10^{-12}	8.467×10^{-12}	6.625×10^{-12}
ρ_{secCrS} , Ом м	3.170×10^{-10}	3.393×10^{-10}	1.420×10^{-10}
ρ_{secZrI} , Ом м	8.358×10^{-12}	8.749×10^{-12}	3.011×10^{-12}
ρ_{secZrS} , Ом м	4.858×10^{-10}	5.159×10^{-10}	8.391×10^{-11}
ρ_T , Ом м	1.732×10^{-8}	1.732×10^{-8}	1.732×10^{-8}
ρ_{Cr} , Ом м	1.258×10^{-9}	1.258×10^{-9}	–
ρ_{Zr} , Ом м	–	–	–
ρ_{disl} , Ом м	1.097×10^{-12}	2.908×10^{-11}	9.637×10^{-12}
ρ_{gb} , Ом м	2.235×10^{-12}	0.385×10^{-8}	0.303×10^{-8}
ρ , Ом м	1.940×10^{-8}	2.333×10^{-8}	2.060×10^{-8}
δ , % IACS	88.9	73.9	83.7
$\delta_{\text{эксп}}$, % IACS	84.0 ± 0.6	78.0 ± 0.6	86.0 ± 0.6

Вклад атомов Cr ρ_{Cr} , растворенных в матрице, доля которых в растворе была равна $C_{\text{Cr}} = 2.442 \times 10^{-4}$, был вычислен согласно формуле [17, 20]:

$$\rho_{\text{Cr}} = \frac{k^3 \hbar l^4 n_a C_{\text{Cr}}}{9e^2 \pi n_e} \left[1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right], \quad (16)$$

где $l \approx 1.35b_B$.

Как показали исследования термостабильности УМЗ-структуры Cu–Cr–Zr бронз [12], отжиг в течение 1 ч при температуре 300–500°C не приводит к каким-либо значительным изменениям в микроструктурах, сформировавшихся в процессе РКУП. Независимо от предварительной термообработки наблюдаются почти равноосные зерна размером менее 1 мкм. При этом плотность дислокаций снижается. Соответственно размер зерен после отжига был принят равным 140 нм. При 450°C средняя плотность дислокаций равна $q_{\text{tot}} = 2.8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ [12]. Предполагалось, что из раствора выделились атомы Cr. При этом их массовая доля в матрице уменьшилась до нуля. Объем-

ная доля выделившихся мелких частиц Cr f'_{secCrS} была рассчитана согласно формуле (10) при значении $\Delta W_{\text{secCr}} = 2.0 \times 10^{-4}$. Согласно проведенным расчетам $f'_{\text{secCrS}} = 2.5 \times 10^{-4}$.

Вклады дефектов кристаллической структуры в удельное сопротивление ρ сплава, взятого в различных структурных состояниях, представлены в табл. 3, где $\rho_{\text{secCrI}} = \sum_{i=1}^3 \rho_{\text{secil}}$, $\rho_{\text{secCrS}} = \sum_{i=1}^3 \rho_{\text{secis}}$, $\rho_{\text{secZrI}} = \sum_{i=4}^5 \rho_{\text{secil}}$, $\rho_{\text{secZrS}} = \sum_{i=4}^5 \rho_{\text{secis}}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Удельное сопротивление является одной из наиболее структурно чувствительных величин, легко поддающихся измерению. Использованный в данной работе метод анализа позволил на основе установленных аналитических закономерностей оценить вклад различных дефектов кристаллической решетки в удельное сопротивление металлического материала. Показано, что он может быть использован для решения задач, связанных с исследованием структуры и структурных перестроек в сплавах. В то же время он может служить для объяснения и прогнозирования характера изменения электропроводимости материала в зависимости от его дефектной структуры.

Согласно результатам проведенного моделирования в исходном состоянии рассчитанное значение удельной электропроводимости сплава несколько выше, чем экспериментальное значение. Это обусловлено тем, что в модели не были приняты во внимание атомы, которые были обозначены экспериментаторами как иные элементы, содержащиеся в сплаве, массовая доля которых была равна 0.1%. Атомы этих элементов, безусловно, вносят некоторый вклад в его удельное сопротивление. Согласно проведенным расчетам, удельное сопротивление сплава в исходном состоянии обусловлено преимущественно вкладом атомов Cr, растворенных в матрице, и тепловыми колебаниями атомов решетки.

После РКУП сформировалась УМЗ-структура с преимущественно высокими углами разориентации между зернами, возросла плотность дислокаций. Произошла фрагментация частиц вторичных фаз, сформировавшихся в результате предварительной обработки материала. В пользу того, что в процессе РКУП происходила фрагментация частиц вторичных фаз, свидетельствует и уменьшение расстояния между частицами [7, 8]. Согласно результатам моделирования указанные структурные изменения привели к увеличению удельного сопротивления сплава, согласующемуся с экспериментально наблюдаемым характером изменения его удельной электропроводности. Вклад ГЗ в удельное сопротивление сплава увеличился на три порядка, вклад дислокаций – на один порядок. Незначительно увеличился и вклад частиц вторичных фаз в результате их фрагментации.

Вследствие последующего отжига расстояние между крупными частицами увеличилось, а между мелкими частицами уменьшилось [7, 8]. Увеличение расстояния между частицами обусловлено коагуляцией частиц [7, 8, 14]. Согласно результатам моделирования, уменьшение расстояния между мелкими частицами является результатом выделения атомов Cr из раствора в мелкие частицы вторичных фаз, в результате чего матрица практически полностью освобождается от легирующих элементов. Увеличение плотности дислокаций после РКУП способствует этому процессу. Учет указанных изменений структуры сплава в результате отжига привел к изменению его удельной электропроводности, согласующемуся с экспериментально выявленным характером изменения таковой [7, 8]. Согласно проведенным расчетам, удельная электропроводность УМЗ-сплава после отжига увеличилась вследствие выделения атомов Cr из раствора и в некоторой степени в результате коагуляции сформировавшихся ранее частиц вторичных фаз, уменьшения плотности дислокаций и увеличения размера зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния РКУП на эволюцию частиц вторичных фаз в сплаве системы Cu–Cr–Zr в состоянии с предельно низкой концентрацией твердого раствора было проведено методами аналитического моделирования, основываясь на известных экспериментальных данных о характере изменения удельного сопротивления сплава в результате 8 проходов РКУП и последующего отжига при 450°C в течение одного часа. Согласно результатам моделирования, падение удельной электропроводности после деформирования возможно при условии фрагментации сформировавшихся в результате предыдущей обработки сплава частиц вторичных фаз без их частичного растворения. Увеличение удельного сопротивления обусловле-

но формированием УМЗ-структуры с большой протяженностью ГЗ и большой плотностью дислокаций и в некоторой степени уменьшением размеров частиц в результате их фрагментации.

Соответственно восстановление удельной электропроводности сплава в результате последующего отжига объясняется выделением атомов Cr из матрицы, которая практически полностью освобождается от атомов легирующих элементов. Следовательно, в результате обработки сплава методом РКУП твердый раствор при температуре отжига становится пересыщенным, что приводит к формированию мелких частиц Cr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Илларионова А.Г., Гриб С.В., Илларионова С.М., Попова А.А.* Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 161–168.
2. *Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Распосиенко Д.Ю., Акоюн Т.К.* Эволюция структуры закаленного Al–Zn–Mg–Fe сплава в процессе интенсивной пластической деформации и отжига // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 987–994.
3. *Кузнецов А.Р., Стариков С.А., Сагарадзе В.В., Карькина Л.Е.* Деформационно-индуцированное растворение частицы Ni₃Al в никеле. Атомистическое моделирование // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1286–1291.
4. *Wei K.X., Wei W., Wang F., Du Q.B., Alexandrov I.V., Hu J.* Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu–0.5% Cr alloy processed by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng.: A. 2011. V. 528. № 3. P. 1478–1484.
5. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
6. *Чембарисова Р.Г. Александров И.В., Ямилева А.М.* Влияние структурных факторов на прочность и электропроводность объемных наноструктурных медных сплавов // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 2. С. 192–201.
7. *Фаизов И.А., Мулюков Р.Р., Аксенов Д.А., Фаизова С.Н., Землякова Н.В., Cardoso K.R., Zeng Y.* Растворение частиц вторых фаз в низколегированном медном сплаве системы Cu–Cr–Zr при обработке методом равноканального углового прессования // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 1. С. 110–114.
8. *Фаизов И.А.* Фазовые превращения “растворение-выделение” в низколегированных сплавах системы Cu–Cr–Zr при интенсивной пластической деформации // Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Уфа. ФГБОУ ВО “УГАТУ”. 2018. 158 с.
9. *Batra I.S., Dey G.K., Kulkarni U.D., Banerjee S.* Precipitation in a Cu–Cr–Zr Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 356. № 1–2. P. 32–36.
10. *Chbihi A., Sauvage X., Blavette D.* Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper // Acta Mater. 2012. V. 60. № 11. P. 4575–4585.

11. Шаньгина Д.В. Закономерности получения ультрамелкозернистых медных сплавов с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами // Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М.: ИМЕТ, 2018. 142 с.
12. Морозова А.И. Эволюция структуры и физико-механических свойств низколегированных сплавов системы Cu–Cr–Zr в процессе деформационно-термической обработки // Дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Белгород. НИУ “БелГУ”. 2018. 144 с.
13. Fuxiang H., Jusheng M., Honglong N., Zhiting G., Chao L., Shumei G., Xuetao Y., Tao W., Hong L., Huafen L. Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy // *Scr. Mater.* 2003. V. 48. № 1. P. 97–102.
14. Hatakeyama M., Toyama T., Nagai Y., Hasegawa M., Eldrup M., Singh B.N. Nanostructural Evolution of Cr-rich Precipitates in a Cu–Cr–Zr Alloy During Heat Treatment Studied by 3 Dimensional Atom Probe // *Mater. Trans.* 2008. V. 49. № 3. P. 518–521.
15. Равич И.Г., Розенберг В.М., Казаковцева В.А. Влияние исходного фазового и структурного состояния на первичную рекристаллизацию хромистой бронзы // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1973. № 5. С. 160–165.
16. Dobatkin S.V., Shangina D.V., Bochyar N.R., Raab G.I. Structure and properties of low – alloy bronze after severe plastic deformation / Book of abstracts of 19th International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials (ISMANAM 2012). NUST “MISIS”. М. 2012. P. 67.
17. Чембарисова Р.Г. Влияние границ зерен на электропроводность медных сплавов // *ЖТФ.* 2020. Вып. 4. С. 618–626.
18. Karolik A.S., Luhvich A.A. Calculation of electrical resistivity produced by dislocations and grain boundaries in metals // *J. Phys: Condens. Matter.* 1994. V. 6. P. 873–886.
19. Zehetbauer M.J., Stuwe H.P., Vorhauer A., Schafner E., Kohout J. The Role of Hydrostatic Pressure in Severe Plastic Deformation // *Adv. Eng. Mater.* 2003. V. 5. P. 330–337.
20. Chembarisova R.G. Electrical conductivity and strength of ultrafine-grained copper containing deformation vacancies, alloying atoms and dislocations // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineer.* 2018. V. 447. P. 012085.
21. Harrison W.A. Resistivity due to dislocations in copper // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. V. 5. P. 44–46.