

К. М. Нестеров, Р. К. Исламгалиев, Р. З. Валиев

ПРОЧНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО МЕДНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Cu-Cr

В работе изучено влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на прочность и электропроводность медного сплава системы Cu-Cr. В ультрамелкозернистых (УМЗ) образцах полученных методом ИПДК, определены средний размер зерна и идентифицированы частицы выделений. Проведена оценка зависимости прочности и электропроводности от режимов ИПДК и последующей термической обработки. Обнаружен эффект динамического старения ведущий к повышению прочности и электропроводности. Показано, что УМЗ образцы способны демонстрировать сочетание высокого предела прочности (790–845 МПа) и повышенной электропроводности 81–85% IACS. *Ультрамелкозернистые сплавы; прочность; электропроводность*

ВВЕДЕНИЕ

Низколегированные дисперсионно-упрочняемые медные сплавы системы Cu-Cr являются широко востребованными в различных областях промышленности в качестве электротехнических материалов, вследствие их повышенных характеристик прочности и электропроводности [1–3].

Вместе с тем по отношению к медным сплавам существует известная проблема дальнейшего повышения прочности при сохранении высокой электропроводности, которая может быть решена путем измельчения зеренной структуры.

В последние годы для измельчения зеренной структуры в различных металлах и сплавах были развиты различные методы интенсивной пластической деформации (ИПД), которые базируются на применении больших деформаций сдвигом в условиях высоких давлений и низких гомологических температур [4].

В тоже время в упрочнении медных сплавов системы Cu-Cr важную роль играют дисперсные частицы, которые выделяются после закалки и старения [5]. Поскольку выделение частиц является диффузионным процессом, а в ультрамелкозернистых (УМЗ) материалах наблюдается пониженная энергия активации зернограничной диффузии [6], то можно ожидать, что после применения ИПД будут происходить изменения

в размере и объемной доле частиц, которые определяют их вклад в упрочнение материала.

Кроме того, старение медных сплавов системы Cu-Cr проводят при достаточно высоких температурах, значительно превышающих температуру начала интенсивного роста зерен в УМЗ образцах чистой меди. Вследствие этого при старении медных сплавов системы Cu-Cr в УМЗ состоянии могут одновременно происходить процессы роста зерен, которые ведут к разупрочнению материала. Поэтому достижение высокопрочного состояния в медном сплаве системы Cu-Cr является сложной задачей, для решения которой необходимо создание структуры, характеризующейся сочетанием, с одной стороны, минимального среднего размера зерна, а с другой стороны, максимальной объемной доли и малого размера дисперсных частиц.

Другой важной решаемой задачей является сохранение в УМЗ образцах медного сплава достаточно высокой электропроводности.

Как известно, электропроводность в металлических материалах обеспечивается электронами проводимости, которые под влиянием приложенного электрического напряжения двигаются вдоль кристаллической решетки. На пути своего движения электроны проводимости преодолевают различные препятствия в виде полей упругих напряжений, окружающих дефекты кристаллического строения, такие как атомы легирующих элементов, примеси, дислокации, дисперсные частицы, границы зерен, и т. д. [7–11].

Поэтому для сохранения достаточно высокой электропроводности необходимо создание структуры, которая характеризовалась бы малой величиной внутренних упругих напряжений

Контактная информация: 8(347)273-52-44

Исследования представленные в настоящей работе были проведены при поддержке государственного контракта № 2010-1.3.1-121-018-038 в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

и кристаллической решеткой очищенной от примесей внутри зерен.

Одним из возможных путей решения такой задачи является создание УМЗ структуры, в которой примесные атомы и дисперсные частицы располагались бы в основном по границам зерен и тройным стыкам, при этом плотность дислокаций была бы невысокой. Формирование такой структуры является достижимым, принимая во внимание, что выделение частиц является диффузионным процессом, а в УМЗ материалах, как уже отмечалось выше, наблюдаются пониженная энергия активации зернограничной диффузии.

Вместе с тем разработка методов одновременного повышения прочности и электропроводности в медных сплавах системы Cu-Cr представляет собой сложную задачу, для решения которой требуется определение оптимальных режимов интенсивной пластической деформации и последующей термической обработки, что и является целью настоящей работы.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала для исследований был выбран медный сплав производства компании Wieland (Германия), который по результатам энергодисперсионного анализа, выполненного на электронном микроскопе JSM-6490 имел химический состав, приведенный в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав медного сплава

Элемент	Cr	Ag	Ni	W	Cu
вес. %	0,63	0,10	0,35	0,25	остальное

Перед обработкой методом интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК) на поверхность исходных заготовок медного сплава наносилось защитное покрытие для предотвращения окисления поверхности. Затем образцы подвергали нагреву на воздухе до температуры 1050 °С с последующей закалкой в воду.

Формирование УМЗ структуры в образцах диаметром 20 мм и толщиной 1 мм проводили на установке для интенсивной пластической деформации кручением в диапазоне температур 20–450 °С под давлением 6 ГПа при количестве оборотов равном 5.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100. Тонкие фольги готовили на

установке «Тенурол-5» методом струйной электролитической полировки при напряжении 22–24 В с использованием электролита состава: 920 мл воды (H₂O), 70 мл ортофосфорной кислоты (H₃PO₄), 15 мл глицерина (C₃H₅(OH)₃).

Измерения микротвердости по методу Виккерса проводили на установке Микромет 5101 вдоль диаметра ИПДК образцов под нагрузкой 200 грамм, используя время выдержки 15 с.

Исследования удельной электропроводности проводили при комнатной температуре вихревым методом с использованием прибора ВЭ-27НЦ. Известно, что отожженной чистой меди, имеющей электропроводность 58 Мсм/м (электросопротивление 0,017241 мкОм · м) по международному стандарту IACS (international annealed copper standard) соответствует обозначение 100% IACS [1]. Поэтому результаты измерений электропроводности в настоящей работе представлены в %IACS, то есть в процентах от электропроводности чистой меди.

Испытания на одноосное растяжение проводили на установке для растяжения малых образцов при комнатной температуре со скоростью $3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на двух образцах в каждом состоянии с размерами рабочей базы $4,5 \times 1 \times 0,7 \text{ мм}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Микроструктура образца в состоянии поставки состояла из зерен α -фазы со средним размером примерно 37 мкм и содержала включения мелкодисперсной упрочняющей фазы.

После закалки и ИПДК при температуре 20 °С зеренная структура медного сплава измельчилась до среднего размера структурных элементов – примерно 200 нм (рис. 1). При этом заметных частиц выделений, подвергнутых ИПДК при 20 °С, в структуре обнаружено не было. Сложный дифракционный контраст на светлопольном и темнопольном изображениях свидетельствовал о наличии в структуре образцов больших внутренних напряжений, возникших вследствие применения больших деформаций сдвигом в условиях высоких давлений. Анализ светлопольного и темнопольного изображений не позволил обнаружить в них заметных частиц выделений.

Дополнительный отжиг при температурах 300 и 400 °С УМЗ образцов, полученных ИПДК при 20 °С, не привел к существенным изменениям в среднем размере зерен, а также к появлению заметных частиц выделений.

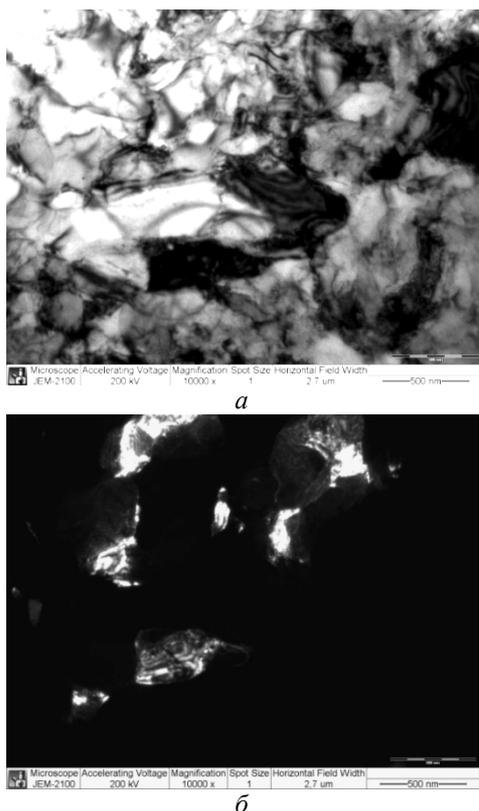


Рис. 1. Микроструктура медного сплава Cu-Cr подвергнутого ИПДК при температуре 20 °С, наблюдаемая в просвечивающем электронном микроскопе: *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение

После отжига при температуре 500 °С в УМЗ образцах, полученных ИПДК обработкой при 20 °С, на фоне зерен со средним размером 400 нм наблюдали частицы выделений с размером менее 10 нм (рис. 2). На дифракционных картинах, которые были сняты с этих частиц, были обнаружены точечные рефлексы, межплоскостные расстояния которых совпали с межплоскостными расстояниями чистого хрома (рис. 3, табл. 1), но при этом наблюдалось небольшое расхождение для дальних отражений между экспериментальными и табличными, которое достигало 0,3% для отражения (400).

Для сравнения расхождение в величине межплоскостных расстояний между различными карточками PDF-2 (например 01-07-2771 и 01-073-9565) для отражения (310) в чистом хrome составляет 0,7% (0,918 и 0,912 А соответственно).

На изображениях структуры образцов, подвергнутых ИПДК при температуре 300 °С, наблюдался средний размер зерен 200 нм (рис. 4, *а*), а также отчетливо видны частицы со средним размером примерно 5 нм (рис. 4, *б*).

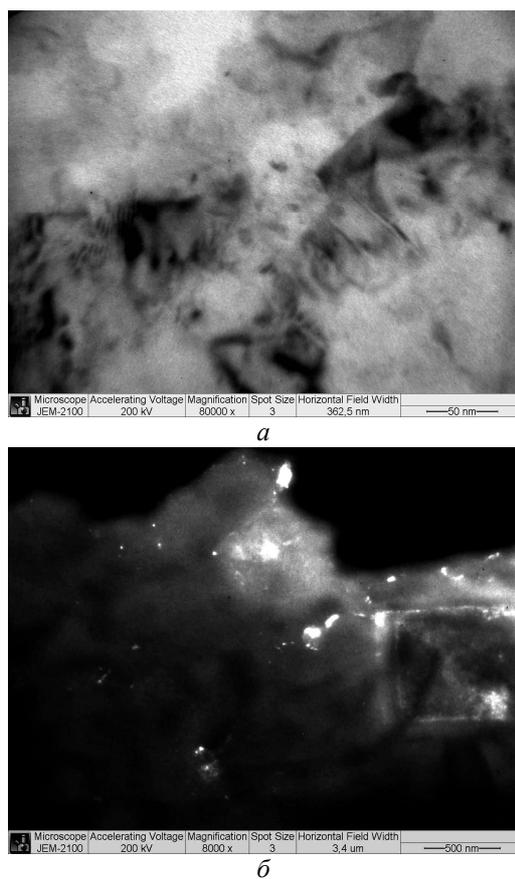


Рис. 2. Микроструктура сплава Cu-Cr, подвергнутого ИПДК при 20 °С, и дополнительному отжигу при 500 °С: *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение

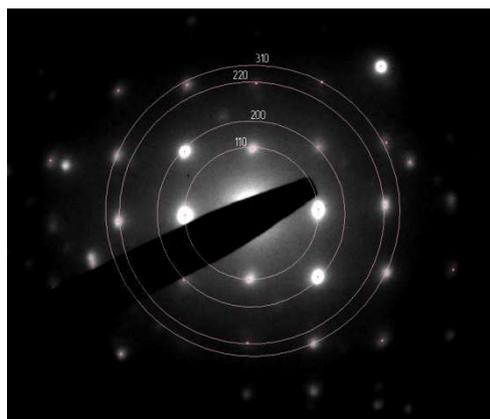


Рис. 3. Электронограмма с частиц, наблюдаемых в медном сплаве Cu-Cr, подвергнутом ИПДК при температуре 20 °С и дополнительному отжигу при температуре 500 °С

Таблица 1
Межплоскостные расстояния (нм),
соответствующие точечным рефлексам,
расположенным вблизи колец на рис. 3

Индексы Миллера	110	200	220	321	400
экспериментальные результаты	2,052	1,449	1,028	0,77	0,72
табличные данные для чистого хрома*	2,053	1,451	1,026	0,768	0,718
различие между экспериментальными и табличными данными, %	0	0,1	0,2	0,2	0,3

*Карточки PDF-2 №01-07-2771 и №00-001-1251

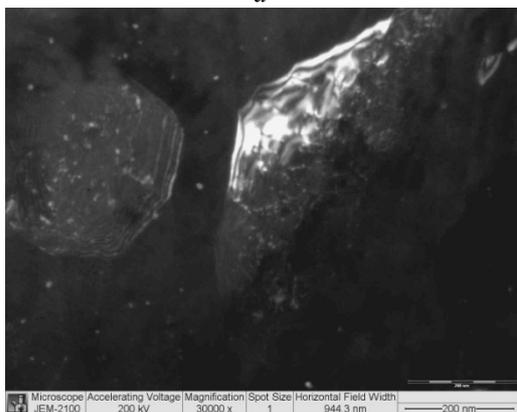
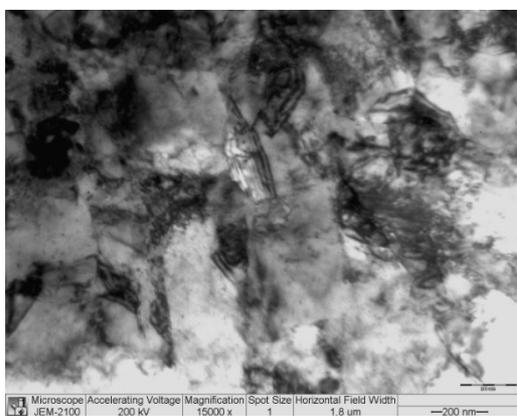


Рис. 4. Структура сплава Cu-Cr, подвергнутого ИПДК при температуре 300 °С

Анализ электронограмм (рис. 5) свидетельствовал о том, что межплоскостные расстояния, принадлежащие точечным рефлексам от этих частиц, совпадают с межплоскостными расстояниями чистого хрома. При этом расхождение для дальних отражений между эксперимен-

тальными и табличными данными не превышало 1,3% (табл. 2).

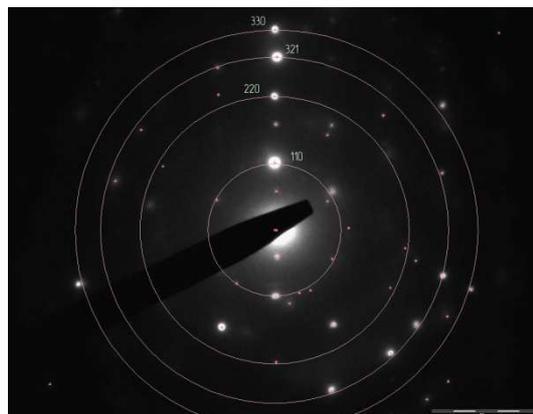


Рис. 5. Электронограмма, снятая с частиц, наблюдающихся в медном сплаве Cu-Cr, подвергнутого ИПДК при температуре 300 °С

Таблица 2
Межплоскостные расстояния (нм),
соответствующие точечным рефлексам,
расположенным вблизи колец на рис. 5

Индексы Миллера	110	220	321	330	420
экспериментальные результаты	2,052	1,013	0,780	0,675	0,649
табличные данные для чистого хрома*	2,05	1,01	0,77	0,677	0,642
различие между экспериментальными и табличными данными, %	0,1	0,3	1,3	0,3	1,1

*Карточка PDF-2 №00-001-1251

Из рис. 6 следует, что применение ИПДК при комнатной температуре привело к увеличению микротвердости до 1741 МПа по сравнению со стандартной обработкой (1570 МПа). После ИПДК при температуре 250 °С обнаружено повышение значения микротвердости до 2000 МПа. Вместе с тем с дальнейшим увеличением температуры ИПДК выше 300 °С наблюдали постепенное снижение микротвердости (рис. 6).

Изучение электропроводности показало, что после стандартной обработки электропроводность составляет 68% IACS.

После обработки методом ИПДК при комнатной температуре, наблюдали низкие значения электропроводности 34% IACS, тогда как после ИПДК при повышенных температурах значение электропроводности значительно возросло до 93% IACS.

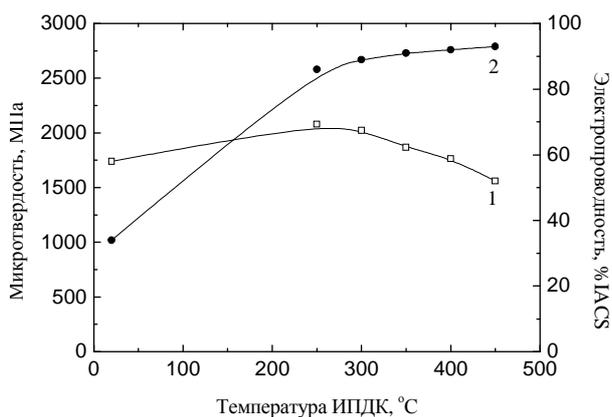


Рис. 6. Зависимость микротвердости (1) и электропроводности (2) УМЗ образцов медного сплава от температуры ИПДК

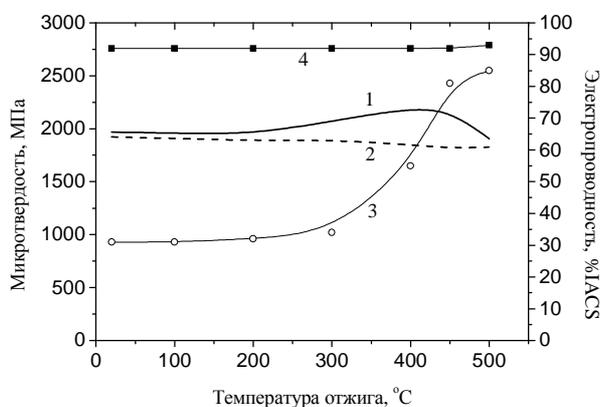


Рис. 7. Зависимость микротвердости (1, 2) и электропроводности (3, 4) УМЗ образцов медного сплава от температуры дополнительной термообработки: (1, 3) ИПДК при 20 °C; (2, 4) ИПДК при 300 °C

Поскольку при проведении структурных исследований в настоящей работе был обнаружен эффект динамического старения, то ниже рассмотрено влияние дополнительной термообработки на значения микротвердости и электропроводности УМЗ образцов, полученных методом ИПДК. Учитывая, что наилучшее сочетание микротвердости и электропроводности наблюдается после ИПДК при 300 °C (рис. 6), дальнейшее изучение эффектов старения было проведено именно на этих образцах. Для сравнения взяты также УМЗ образцы, полученные обработкой ИПДК при температуре 20 °C.

Из рис. 7 видно, что отжиги УМЗ образцов при температурах 100 и 200 °C существенно не повлияли на значения микротвердости, тогда как последующий отжиг образцов ИПДК 20 °C вызвал повышение микротвердости до 2170 МПа при температуре 450 °C.

После ИПДК при комнатной температуре электропроводность составила 31% IACS (рис. 7). Значение электропроводности для ИПДК 20 °C после отжигов при температурах 100 и 200 °C существенно не изменилось, тогда как после отжига при более высоких температурах оно значительно возросло до 85% IACS.

Вместе с тем применение ИПДК при температуре 300 °C сразу привело к значительному увеличению электропроводности до 92% IACS по сравнению с закаленным и состаренным состояниями (рис. 7). Такое увеличение электропроводности связано, очевидно, с эффектом динамического старения, которое было обнаружено выше (рис. 5). При этом дополнительное старение этих образцов при повышенных температурах не привело к существенному изменению их электропроводности (рис. 7).

Механические испытания на растяжение показали, что в состоянии после закалки сплав имел прочность 233 МПа и относительное удлинение 42% (табл. 3). После старения при температуре 500 °C в течение 30 минут прочность увеличилась до 430 МПа, относительное удлинение снизилось до 24%.

После ИПДК при комнатной температуре предел прочности увеличился до 530 МПа, а относительное удлинение составило 13% (рис. 8), тогда как после ИПДК при температуре 300 °C прочность увеличилась до 593 МПа. С дальнейшим повышением температуры ИПДК наблюдали постепенное снижение прочности (табл. 3).

Применение дополнительных термообработок привело к существенному повышению прочностных свойств УМЗ образцов. В частности, после ИПДК при температуре 20 °C и последующего старения при температуре 450 °C величина предела прочности достигла 845 МПа, относительное удлинение составило 9% (табл. 4, рис. 9). После старения при более высокой температуре 500 °C прочность снизилась до 794 МПа, а относительное удлинение до 8%.

Аналогичное повышение прочностных свойств наблюдали после дополнительной термообработки УМЗ образцов, полученных применением ИПДК 300 °C. После старения при температурах 450 и 500 °C предел прочности в них достиг 600 и 585 МПа соответственно, а относительное составило 13 и 12% соответственно.

Таблица 3

Механические свойства после ИПДК при различных температурах

Образец	Закалка	Закалка +500 °С 30 мин	ИПДК 20 °С	ИПДК 300 °С	ИПДК 350 °С	ИПДК 400 °С	ИПДК 450 °С
Предел прочности (σ_B), МПа	233	430	530	593	560	511	371
Относительное удлинение (δ), %	42	24	13	13	16	14	16

Таблица 4

Механические свойства после ИПДК и дополнительных отжигах

Образец	ИПДК 20°+ старение 450° 30 мин	ИПДК 20°+ старение 500° 30 мин	ИПДК 300°+ старение 450° 30 мин	ИПДК 300°+ старение 500° 30 мин
Предел прочности (σ_B), МПа	845	794	600	585
Относительное удлинение (δ), %	9	8	13	12

ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные выше фотографии свидетельствуют, что применение ИПДК к медному сплаву Cu-Cr ведет к формированию УМЗ структуры со средним размером зерен 200 нм, которое зависит от температуры обработки.

В то же время известно, что при нагреве УМЗ образцов выделение частиц может происходить при более низких температурах по сравнению с крупнозернистыми сплавами [12], что связано с пониженной энергией активации зернограничной диффузии и большой объемной долей границ зерен в УМЗ образцах.

Вследствие этого можно ожидать снижения температуры начала выделения упрочняющих частиц в УМЗ сплаве Cu-Cr по сравнению температурой 500 °С в крупнозернистых образцах [1].

Изучение структуры медного сплава Cu-Cr подвергнутого закалке с последующей ИПДК при температуре 300 °С выявило динамическое старение (рис. 4). Выделение частиц хрома из УМЗ медной матрицы в процессе динамического старения соответствовало фазовой диаграмме системы Cu-Cr [1]. Вместе с тем температура 300 °С начала выделения частиц хрома в УМЗ матрице была значительно ниже температуры 500 °С, при которой наблюдалось выделение частиц хрома в крупнозернистых образцах этого сплава [5].

Выделение упрочняющих частиц в УМЗ структуре привело к повышению значений прочности за счет появления дополнительного вклада дисперсионного упрочнения.

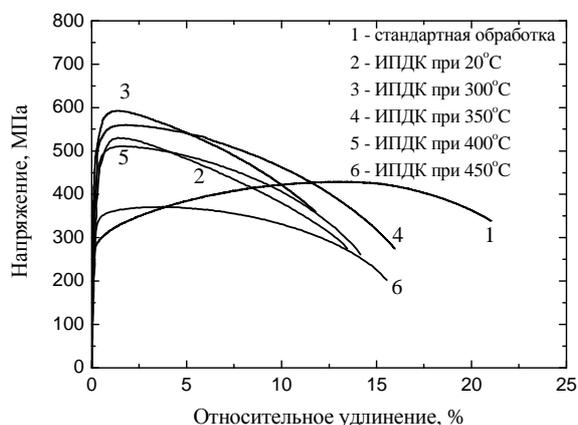


Рис. 8. Диаграммы растяжения медного сплава после ИПДК при различных температурах

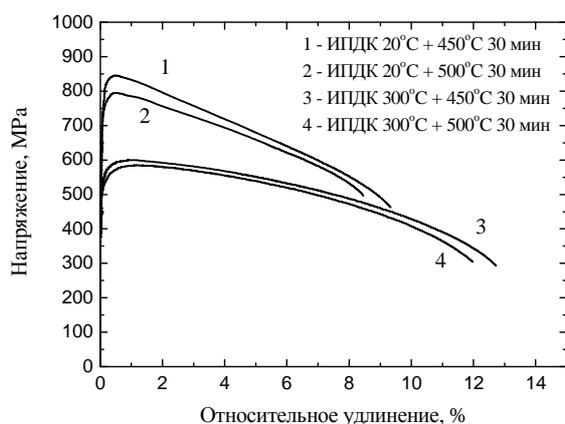


Рис. 9. Диаграммы растяжения медного сплава в УМЗ состоянии после ИПДК 20 и 300 °С с последующим старением при температурах 450 и 500 °С с выдержкой 30 минут

В частности, формирование УМЗ структуры после ИПДК при комнатной температуре сопровождалось увеличением микротвердости до 1741 МПа (рис. 6) по сравнению со стандартной обработкой (1570 МПа).

Вместе с тем максимум микротвердости после ИПДК при температурах 250–300 °С был обусловлен дополнительным распадом твердого раствора и выделением дисперсных частиц.

Дальнейшее снижение микротвердости при температурах ИПДК выше 300 °С (рис. 6) связано, очевидно, с уменьшением пересыщенности твердого раствора, укрупнением частиц и увеличением среднего размера зерен.

На рис. 6 наблюдается также сильное различие в электропроводности между образцами, подвергнутыми ИПДК при комнатной температуре (34% IACS) и после ИПДК при повышенных температурах (до 93% IACS).

Такое различие также обусловлено тем, что при повышенных температурах интенсивно протекает процесс распада пересыщенного твердого раствора, выделяется большое количество дисперсных частиц, вследствие чего происходит восстановление кристаллической решетки внутри зерен и электропроводность возрастает.

Эффектом старения можно объяснить также влияние дополнительной термообработки на значения микротвердости и электропроводности УМЗ образцов, полученных ИПДК при 20 °С (рис. 7). Слабая выраженность этого эффекта в образцах подвергнутых ИПДК при 300 °С обусловлена тем, что в них уже прошло динамическое старение (рис. 4).

Наибольшие значения предела прочности в УМЗ образцах наблюдались после ИПДК при 20 °С и дополнительного отжига при 450 °С (рис. 9), то есть после тех же режимов обработки, при которых наблюдался максимум микротвердости (рис. 6) и повышенные значения электропроводности.

Следует отметить, что после термообработки при температуре 500 °С начинается заметное снижение микротвердости (рис. 6) и предела прочности (рис. 9) УМЗ образцов. Вследствие этого оптимальной температурой термообработки УМЗ образцов медного сплава является 450 °С, которая позволяет достичь сочетания высокой прочности 790–845 МПа и повышенной электропроводности 81–85% IACS.

ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Применение ИПДК к медному сплаву Cu-0.5%Cr-0.1%Ag ведет к формированию УМЗ структуры со средним размером зерен 200 нм, которое зависит от температуры обработки. При этом обнаружен эффект динамического старения, влияющий на значения микротвердости и электропроводности.

2. Формирование УМЗ состояния в сочетании с дополнительной термообработкой способствует достижению уникального сочетания высокой прочности 790–845 МПа и повышенной электропроводности 81–85% IACS. Полученные значения значительно превосходят предел прочности (430 МПа) и электропроводность (68% IACS) в крупнозернистых образцах медного сплава, подвергнутых стандартной обработке закалкой и старением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Осинцев О. Е., Федоров В. Н.** Медь и медные сплавы. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
2. **Zauter R., Kudashov D. V.** Precipitation hardened high copper alloys for connector pins made of wire // Proceedings of 23th International conference on electrical contacts. Sendai, Japan, June 6–9. 2006. P. 257–261.
3. High strength and electrical conductivity of UFG copper alloys / Y. Champion [et al.] // Materials Science Forum. 2011. V. 667–669. P. 755–760.
4. **Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V.** Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Progress in Materials Science. 2000. V. 45. P. 103–189.
5. **Watanabe C., Monzen R., Tazaki K.** Mechanical properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag // J. Mat. Sci. 2008. V. 43. P. 813–819.
6. **Колобов Ю. П., Валиев Р. З.** Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
7. **Champion Y., Brechet Y.** Effect of grain size reduction and geometrical confinement in fine grained copper: potential applications as a material for reversible electrical contacts // Adv. Eng. Mat. 2010. V. 12 (8). P. 798–802.
8. **Hanazaki K., Shigeiri N., Tsuji N.** Change in microstructures and mechanical properties during deep wire drawing of copper // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 5699–5707.
9. **Takata N., Lee S. H., Tsuji N.** Ultrafine grained copper alloy sheets having both high strength

and high electric conductivity // *Materials Letters*. 2009. V. 63. P. 1757–1760.

10. Достижение рекордного уровня медной проволоки методами ИПД / В. З. Спусканюк [и др.] // *Физика и техника высоких давлений*. 2010. Т. 20(1). С. 114–122.

11. The determination of the grain boundary width of ultrafine grained copper and nickel from electrical resistance measurements / R. K. Islamgaliev [et al.] // *Phys.stat.sol.(a)*. 1997. V. 162. P. 559–566.

12. DSC and TEM analysis of lattice defects governing the mechanical properties of an ECAP-processed magnesium alloy / B. Mingler [et al.] // *J. Mat. Sci.* 2007. V. 42(5). P. 1477–1482.

ОБ АВТОРАХ

Нестеров Константин Михайлович, асп. каф. нанотехнологий. Дипл. магистра техники и технологий (УГАТУ, 2000). Готовит диссертацию в области прочности и электропроводности медных сплавов.

Исламгалиев Ринат Кадыханович, проф. той же каф., зам. дир. ИФПМ. Дипл. физик (БГУ, 1980). Д-р физ.-мат. наук (ИФМК УНЦ РАН, 1999). Иссл. в обл. структуры и свойств наноматериалов.

Валиев Руслан Зуфарович, проф., зав. той же каф., науч. рук. ИФПМ, чл.-кор. АН РБ. Дипл. инженер-металлург (УПИ, 1971). Д-р физ.-мат. наук (ИПМ АН УССР, 1984). Иссл. в обл. объемн. нанострукт. наноматериалов.