

**HIGH STRENGTH, ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMOSTABILITY
OF NANOSTRUCTURED Cu-0.5Cr-0.2Zr ALLOY PRODUCED BY EQUAL
CHANNEL ANGULAR PRESSING, COLD ROLLING AND AGING***Elena Aleksandrovna Sarkeeva ^a, Igor Vasilevich Alexandrov*

Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., 450076, Ufa, Russia

^a sarkeeva.e@inbox.ru

ABSTRACT

The possibility of achieving high strength (690 MPa) with sufficient electrical conductivity (69% IACS) in Cu-0.5Cr-0.2Zr alloy (wt%) as a result of the formation of a nanostructured (NS) state using a combination of severe plastic deformation (SPD), cold rolling (CR) and aging has been demonstrated. The formed NS state is characterized by an ultrafine-grained (UFG) structure with nanoscale dispersed particles of the second phases. NS state remains stable after exposure at 450 °C for 5 hours. At the same time, the drop in microhardness does not exceed 10%. The resulting combination of enhanced properties exceeds the literature values known to the authors for this alloy.

KEYWORDS

Copper alloy; severe plastic deformation; cold rolling; strength; electrical conductivity.

**ВЫСОКИЕ ПРОЧНОСТЬ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА
Cu-0,5Cr-0,2Zr, ПОЛУЧЕННОГО РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ
ПРЕССОВАНИЕМ, ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКОЙ И СТАРЕНИЕМ***Елена Александровна Саркеева ^a, Игорь Васильевич Александров*

Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди 32, 450076, Уфа, Россия

^a sarkeeva.e@inbox.ru

АННОТАЦИЯ

Продемонстрирована возможность достижения высокой прочности (690 МПа) при достаточной электропроводности (69% IACS) в сплаве Cu-0,5Cr-0,2Zr (вес.%) в результате формирования наноструктурного (НС) состояния с использованием комбинации интенсивной пластической деформации (ИПД), холодной прокатки (ХП) и старения. Сформированное НС состояние характеризуется ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой с наноразмерными дисперсными частицами вторых фаз. НС состояние остается стабильным после выдержки при 450 °C

в течение 5 часов. При этом падение микротвердости не превышает 10%. Полученная комбинация повышенных свойств превышает известные авторам литературные значения для данного сплава.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Медный сплав; интенсивная пластическая деформация; холодная прокатка; прочность; электропроводность.

Введение

Термически упрочняемые медные сплавы системы Cu-Cr-Zr широко применяются в электротехнике и электронике [1–3]. Сплавы данной системы обладают привлекательным сочетанием высоких значений электропроводности и механической прочности, однако быстрые темпы роста промышленности налагают ряд еще более высоких требований. Например, контактные провода, изготовленные из этих сплавов, должны выдерживать большие контактные механические нагрузки без значительной пластической деформации при повышенных температурах и при этом иметь стабильно высокие физические и механические свойства.

Многочисленные проведенные исследования показали, что формирование наноструктурных (НС) состояний, характеризующихся ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой и нанодисперсными выделениями, в результате интенсивной пластической деформации (ИПД) и старения является одним из перспективных подходов для повышения прочностных характеристик и сохранения высокой электропроводности в сплавах системы Cu-Cr-Zr [3–8].

Повышение прочности в результате ИПД обусловлено в основном зернограницным и дислокационным вкладами [6, 9, 10]. Однако, как показано в работе [6, 9], высокие протяженность границ зерен и плотность дислокаций незначительно снижают электропроводность. В связи с этим последующая после ИПД деформация прокаткой может способствовать дополнительному упрочнению материала, как показано в работах [11, 12]. Например, в работе [12] авторы показали, что в сплаве Cu-0,1Cr-0,1Zr, подвергнутом ИПД,

реализованной в результате 8 циклов равноканального углового прессования (РКУП), совмещенного с конформ-процессом (РКУП-Конформ), с последующей холодной прокаткой (ХП), позволяет достичь высокой прочности порядка 600 МПа.

Последующее старение после ИПД позволяет дополнительно повысить прочность за счет выделения дисперсных частиц и приводит к восстановлению электропроводности в сплавах системы Cu-Cr-Zr [2, 5, 10, 11, 13]. Процессы, происходящие в микроструктуре таких сплавов во время деформации, а также при пост-деформационном старении, достаточно сложные. Они связаны с образованием высоких плотности дислокаций и концентрации вакансий, формированием субструктуры, частичным или полным растворением дисперсных частиц. Указанные изменения могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на термическую стабильность сплавов системы Cu-Cr-Zr.

В данной работе демонстрируется возможность повышения прочностных характеристик при сохранении достаточной электропроводности в сплаве Cu-0,5%Cr-0,2%Zr (вес.%) в результате использования комбинации РКУП и холодной прокатки (ХП). продемонстрирована высокая термостабильность сформированного наноструктурного состояния в данном сплаве.

1. Методы исследования

Исследования проводили на дисперсионно твердеющем медном сплаве Cu-0,5%Cr-0,2%Zr (вес.%). Для получения пересыщенного твердого раствора сплав выдерживали при температуре 1000 °С в течение 0,5 часа с последующей закалкой в 5% растворе

NaCl. Таким образом, было сформировано исходное состояние (ИС), представленное на рис. 1.

Металлографические исследования показали, что в результате закалки в сплаве была сформирована крупнозернистая структура (КЗ) со средним размером зерна 140 ± 7 мкм. В структуре присутствовали двойники отжига и крупные включения на основе хрома и циркония, образовавшиеся при затвердевании сплава и не растворившиеся в ходе закалки на твердый раствор. Растворимость хрома в медной матрице при температуре 1000 °C [1] составляет всего $0,4\text{--}0,45\%$ (вес.), а циркония – $0,15\%$ (вес.), [1, 14]. Средний размер крупных частиц составил $4,0 \pm 0,1$ мкм.

ИС состояние сформировали комбинированным методом, включавшем РКУП, ХП и старение.

Образцы для РКУП имели размеры $12 \times 12 \times 80$ мм. РКУП осуществляли в оснастке с каналами, пересекавшимися под внутренним углом $\psi = 120^\circ$ и внешним углом $\phi = 0^\circ$. Использовали маршрут А (ориентация заготовки оставалась неизменной при каждом цикле). Деформация осуществлялась при комнатной температуре со скоростью $0,2$ мм/с. Количество циклов РКУП составило 4 и 8. ХП осуществляли при комнат-

ной температуре с накопленной степенью обжатия 55% . После деформации образцы подвергли изотермическому и изохронному старению при температурах 425 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C и временем выдержки от 10 до 300 минут.

Микроструктуру полученных образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Расчет размера зерен/субзерен в микроструктуре после деформации проводили по темнопольному изображению. Измерения проводили вдоль короткой оси, т.е. измеряли толщину зерен/субзерен.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса на приборе Micromet 5101 при нагрузке 100 г и времени выдержки 10 с. Испытания на растяжение проводили на динамометре Instron 8801. Скорость перемещения траверсы составляла 10^{-3} с $^{-1}$. Температура испытаний – комнатная. Длина рабочей части образцов – 4 мм. Образцы вырезали из центральной части заготовок, подвергнутых РКУП, и листов после прокатки параллельно направлению деформации. Для получения достоверных результатов испытывали не менее трех образцов на состояние. Расчет характеристик прочности и пластичности определяли в соответствии с ГОСТ 1497-84.

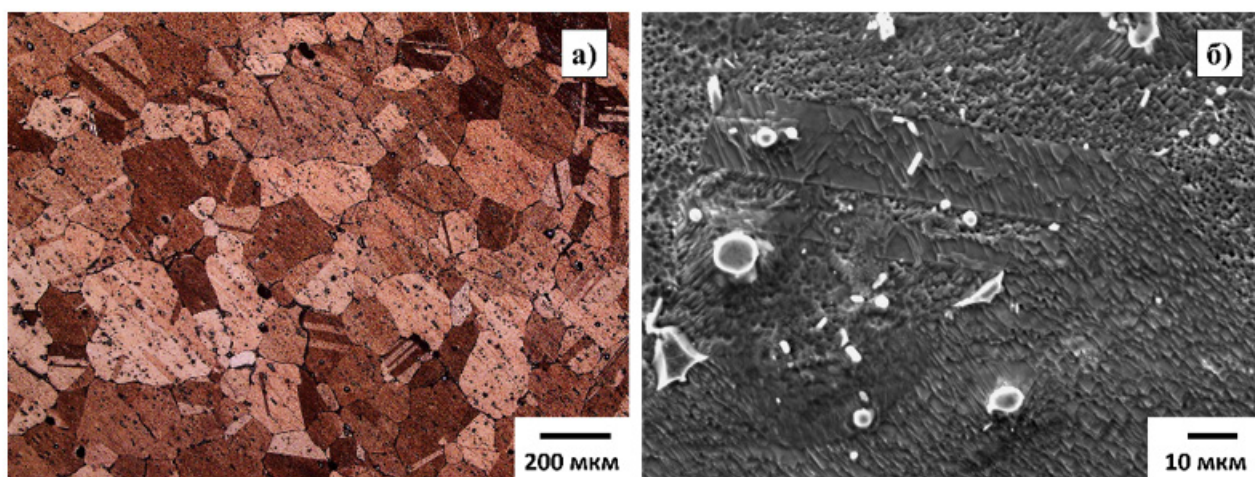


Рис. 1. Микроструктура сплава в исходном состоянии:
а – оптическая металлография; б – растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Fig. 1. Microstructure of the alloy in the initial state:
а – optical metallography; б – scanning electron microscopy (SEM)

Аттестацию электрических свойств проводили методом вихревых токов в соответствии с ГОСТ 27333-87 на приборе ВЭ-27НЦ/4-5. Измерения проводили при комнатной температуре. Погрешность измерения составила $\pm 2\%$.

2. Результаты

Анализ тонкой структуры показал, что в результате РКУП в сплаве было сформировано НС состояние с удлиненной УМЗ структурой (рис. 2, а, б). Средний размер поперечного сечения зерен/субзерен после 4 циклов РКУП (состояние РКУП4) составил 175 ± 18 нм. Увеличение количества циклов РКУП до 8 (состояние РКУП8) привело к уменьшению размера поперечного сечения зерен/субзерен до 125 ± 15 нм (рис. 2, б), но удлиненный характер зерен/субзерен сохранился, что является типичным для микро-

структуры, сформированной в результате РКУП, реализованного по маршруту А, [15, 16]. Все изображения тонкой структуры показали, что сформированная УМЗ структура содержит высокую плотность дислокаций. Дислокации в микроструктуре распределены неравномерно. В некоторых зернах/субзеренах центральная часть остается довольно свободной от дислокаций, а большинство дислокаций скапливается вблизи границ, что указывает на наличие высоких внутренних напряжений вблизи границ.

Последующая холодная прокатка (состояния РКУП4+ХП и РКУП8+ХП) привела к образованию сильно деформированной УМЗ структуры с высокой плотностью дислокаций и размытыми границами (рис. 2, в, г), что свидетельствует о высоком уровне искажений кристаллической решетки в приграничных областях [17, 18].

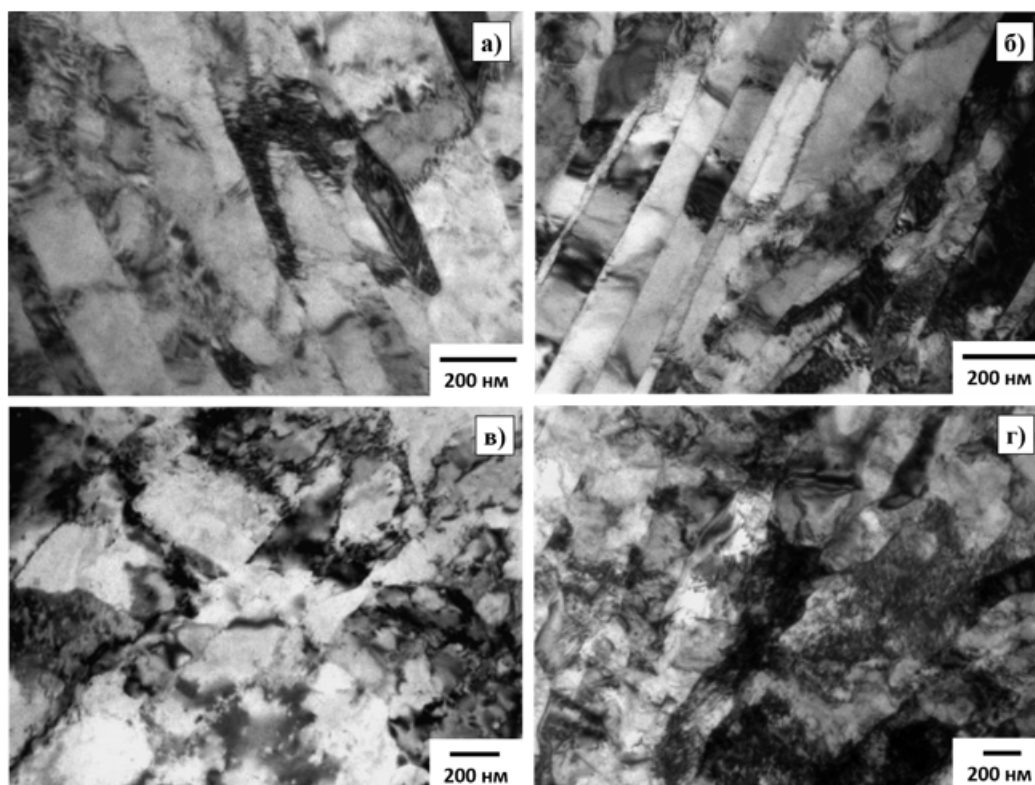


Рис. 2. Тонкая структура сплава после:
а – РКУП4; б – РКУП8; в – РКУП4+ХП; г – РКУП8+ХП (ПЭМ)

Fig. 2. Fine structure of the alloy after:
а – ECAP4; б – ECAP8; в – ECAP4+CR; г – ECAP8+CR (TEM)

Несмотря на то, что образцы были продеформированы при комнатной температуре, в тонкой структуре наблюдаются дисперсные частицы с размером около 5 нм. Наличие дисперсной фазы свидетельствует об активизации процессов диффузии в материале. Большое количество дисперсных частиц обнаружено в местах повышенного скопления дислокаций, которые способны в процессе своего движения захватывать атомы легирующих элементов и способствовать их перемещению в процессе ИПД, [19]. Судя по результатам работ [14, 20], посвященных исследованию микроструктуры и фазовых превращений в сплавах Cu-Cr-Zr, это могут быть выделения состава Cu_3Zr .

Старение образцов после 4 циклов РКУП (состояние РКУП4+ТО) несущественно повлияло на морфологию и размер структурных компонентов (рис. 3, а). Средний размер зерен/субзерен не изменился и составил

180 ± 20 нм. В образцах после 8 циклов РКУП (состояние РКУП8+ТО) (рис. 3, б) старение привело к активизации процессов возврата и незначительному увеличению размера зерен/субзерен с 125 ± 15 нм до 176 ± 20 нм.

В структуре всех исследованных образцов наблюдается большое количество дисперсных частиц, средний размер которых изменяется от 8 до 12 нм. Следует отметить, что в состояниях после комбинированной деформации (РКУП4+ХП, РКУП8+ХП) частицы располагаются более плотно и имеют больший размер. Это можно объяснить достигаемой при ХП высокой плотности дислокаций, являющихся центрами зародышеобразования в процессе распада пересыщенного твердого раствора, [21]. Высокая плотность дислокаций обеспечивает большое количество центров зародышеобразования и более высокую скорость выпадения из твердого раствора и роста частиц.

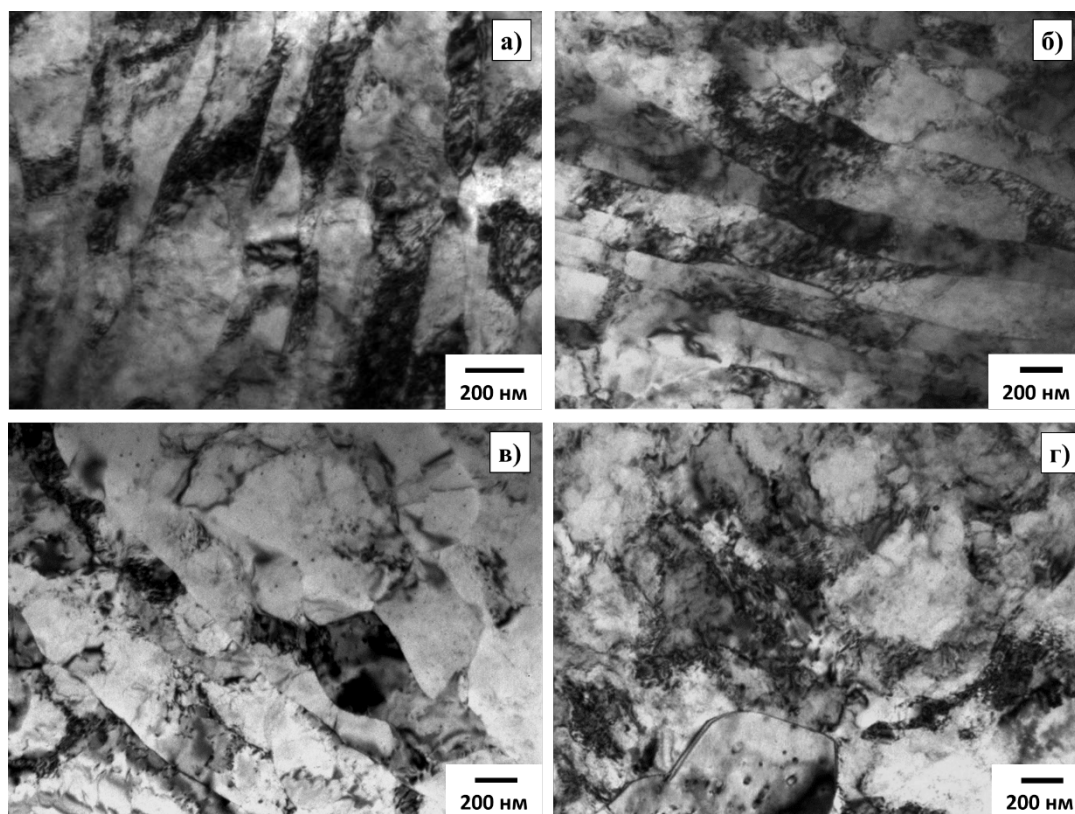


Рис. 3. Тонкая структура сплава после:
a – РКУП4+ТО; *б* – РКУП 8+ТО; *в* – РКУП4+ХП+ТО; *г* – РКУП8+ХП+ТО (ПЭМ)

Fig. 3. Fine structure of the alloy after:
a – ECAP4+A; *б* – ECAP8+A; *в* – ECAP4+CR+A; *г* – ECAP8+CR+A (TEM)

Следует отметить, что после старения во всех состояниях сохраняется высокая плотность дислокаций, хотя и ниже, чем в деформированных состояниях. Такое снижение вызвано аннигиляцией дислокаций, в то же время сохранение высокой плотности дислокаций обусловлено тем, что дисперсные частицы препятствуют их движению.

Механические характеристики сплава в различных состояниях представлены в табл. 1. В исходном состоянии сплав имеет очень низкий предел прочности 290 МПа и относительное удлинение 55%, характерное для КЗ микроструктуры [1, 3, 22]. Формирование УМЗ структуры в образцах после обработки РКУП привело к значительному росту предела прочности до 515 МПа и 530 МПа, при значении относительного удлинения ~17% и 16% после 4 и 8 циклов, соответственно. Полученные значения прочности хорошо согласуются с изменениями микротвердости, которая увеличилась с 950 МПа (ИС) до 1500 МПа (состояние РКУП4) и 1600 МПа (состояние РКУП8). Таким образом, формирование УМЗ микроструктуры привело к увеличению прочностных характеристик в 1,6–1,7 раза после 4 и 8 циклов РКУП, соответственно, по сравнению с исходным КЗ состоянием (табл. 1). При этом введение высокой плотности дис-

локаций с помощью ИПД привело к потере пластичности.

Последующая деформация прокаткой образцов с УМЗ структурой приводит к дальнейшему увеличению прочностных характеристик сплава на 23–25% в зависимости от числа циклов предварительного РКУП. Значения предела прочности после РКУП4+ХП и РКУП8+ХП достигли 630 МПа и 660 МПа, соответственно, (табл. 1), при этом относительное удлинение осталось на том же уровне. Значения микротвердости после РКУП4+ХП и РКУП8+ХП увеличились до 1800 МПа и 2000 МПа.

Старение после РКУП4 и РКУП4+ХП приводит к дальнейшему увеличению предела прочности сплава на 60–65 МПа (580 МПа и 690 МПа). Однако, увеличение числа циклов РКУП до 8 приводит к меньшему приросту предела прочности на 45 МПа (575 МПа). Предел прочности состояния РКУП8+ХП остается на том же уровне 570 МПа, что может быть связано с процессами возврата микроструктуры и коагуляцией частиц, как показывают данные структурных исследований. Таким образом, максимальное значение предела прочности достигается после РКУП4+ХП+ТО, которое в 2,5 раза выше, чем в ИС. При этом сохраняется технологическая пластичность ~18%.

Таблица 1. Механические характеристики в разных состояниях

Table 1. Mechanical characteristics in different conditions

Состояние / Condition	Hv, МПа / Hv, MPa	σ_B , МПа / σ_{UTS} , MPa	ϵ , %	IACS, %
ИС / IS	950	290	55	31
РКУП4 / ECAP4	1500	515	17	32
РКУП4+ХП / ECAP4+CR	1800	630	16	27
РКУП4+ТО / ECAP4+HT	2400	580	18	70
РКУП4+ХП+ТО / ECAP4+CR+HT	2570	690	18	69
РКУП8 / ECAP8	1600	530	16	36
РКУП8+ХП ХП / ECAP8+CR	2000	660	17	29
РКУП8+ТО / ECAP8+HT	2400	575	17	69
РКУП8+ХП+ТО / ECAP8+CR+HT	2000	570	18	69

Электропроводность является структурно-чувствительной характеристикой. Низкое значение электропроводности (29–32% IACS) после деформации подтверждает, что в процессе РКУП и РКУП+ХП была сформирована УМЗ микроструктура с высокой степенью дефектности. Однако, последующее старение сплава приводит к повышению значений электропроводности до 69–70% IACS (табл. 1). Восстановление в основном связано с выделением дисперсных частиц и уменьшением рассеяния электронов проводимости на искажениях решетки [9, 23].

С целью исследования стабильности свойств заготовки сплава подвергали старению в интервале температур от 425° до 550 °С в течение 1 часа. На рис. 4, а представлена зависимость микротвердости сплава от температуры старения образцов в ИС с КЗ структурой и в деформированном НС состоянии (РКУП8) с УМЗ структурой. Максимальное значение микротвердости в ИС (1670 МПа) было достигнуто после старения при температуре 450 °С. Последующее увеличение температуры старения до 550 °С привело к разупрочнению до 1460 МПа. Для НС состояния максимальное значение микротвердости (2400 МПа) достигается при температурах старения 425 °С–450 °С. Увеличение микротвердости после старения связано с распадом пересыщенного твердого раствора и выделением дисперсных упрочняющих

частиц. Таким образом, ИПД ускоряет процессы выделения упрочняющих частиц, что обычно связывают с более высокой подвижностью атомов в результате высокой плотности дефектов [2]. Повышение температуры старения до 500 °С–550 °С приводит к разупрочнению, обусловленному увеличением размера зерен/субзерен, сформированных в процессе РКУП, и уменьшением дефектности структуры за счет процессов возврата.

Учитывая, что термическая стабильность сплава зависит не только от температуры старения, но и от времени старения, для заготовок после РКУП в сочетании с ХП проводили изотермический отжиг при температуре 450 °С в течение 5,5 часов (рис. 4, б).

На начальном этапе наблюдается наибольший рост микротвердости, которая достигает максимума (2620 МПа) после 50 минут выдержки. С увеличением времени выдержки до 4 часов микротвердость не изменяется в пределах погрешности. После 5,5 часов выдержки микротвердость снижается на 220 МПа. Электропроводность также показывает наибольшую скорость восстановления в промежутке времени до 50 мин. При дальнейшем увеличении времени выдержки до 5,5 часов электропроводность восстанавливается в пределах 5–8% IACS. Таким образом, микротвердость в НС образцах структурой остается стабильной при 450 °С в течение длительного времени.

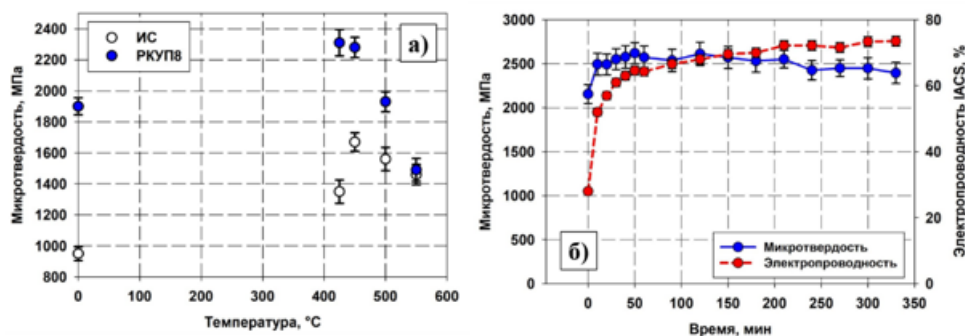


Рис. 4. Влияние температуры старения длительностью 60 минут на микротвердость ИС и РКУП8 состояний (а) и времени выдержки при 450 °С на микротвердость и электропроводность НС состояния (б)

Fig. 4. Effect of aging temperature for 60 minutes on the microhardness of the IS and ECAP8 states (a) and the exposure time at 450 °С on the microhardness and electrical conductivity of the NS state (b)

Полученная комбинация повышенных свойств превышает известные авторам литературные значения сплава Cu-0,5%Cr-0,2%Zr (вес.%).

Выводы

В результате исследования влияния РКУП, ХП и старения на микроструктуру, механические свойства, электропроводность и термостабильность сплава Cu-0,5%Cr-0,2%Zr (вес.%) установлено следующее:

1. Формирование НС состояния в процессе РКУП с последующей ХП значительно повышает прочность и микротвердость. Старение после деформации приводит к выделению большого количества дисперсных частиц, что способствует стабилизации микроструктуры в результате закрепления дислокаций.

2. Деформационная и термическая обработки (РКУП+ХП+ТО) приводят к формированию НС состояния, характеризующегося высоким пределом прочности (690 МПа) и достаточной электропроводностью (69% IACS), превышающими значения, характерные для ИС, по прочности в 2,5 раза.

3. НС состояние характеризуется повышенной термостабильностью по сравнению с ИС состоянием. При этом после выдержки при 450 °С в течение 60 мин микротвердость состаренных НС и ИС состояния отличаются в 1,4 раза. Так же продемонстрировано, что изменение микротвердости НС состояния не превышает 10% в результате длительного старения при 450 °С в течение 5 часов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. Машиностроение. Москва, 2004. 336 с.
2. Vinogradov A. et al. Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing // *Acta Mater.* 2002. Vol. 50, № 7. P. 1639–1651.
3. Purcek G. et al. Influence of high pressure torsion-induced grain refinement and subsequent aging on tribological properties of Cu–Cr–Zr alloy // *J Alloys Compd.* 2018. Vol. 742. P. 325–333.

4. Sauvage X. et al. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena // *Materials Science and Engineering: A.* 2012. Vol. 540. P. 1–12.

5. Wei K.X. et al. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu–0.5%Cr alloy processed by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A.* 2011. Vol. 528, № 3. P. 1478–1484.

6. Mishnev R. et al. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu–Cr–Zr alloy // *Materials Science and Engineering: A.* 2015. Vol. 629. P. 29–40.

7. Islamgaliev R.K. et al. Nanostructured Cu–Cr alloy with high strength and electrical conductivity // *J Appl Phys.* 2014. Vol. 115, № 19. P. 194301.

8. Chu Z.Q. et al. Simultaneously enhancing mechanical properties and electrical conductivity of Cu–0.5%Cr alloy as 5G connector material // *J Alloys Compd.* 2023. Vol. 948. P. 169750.

9. Sarkeeva E.A., Alexandrov I. V. Contribution of structural parameters to the strength and electrical conductivity of Cu–0.5%Cr alloy subjected to ECAP and cold rolling // *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2020. Vol. 1008, № 1. P. 012057.

10. Wang Y.D. et al. Thermal stability behaviors of ultrafine-grained Cu–Cr–Zr alloy processed by friction stir processing and rolling methods // *J Alloys Compd.* 2023. Vol. 950. P. 169957.

11. Kapoor G. et al. The Influence of Severe Plastic Deformation and Subsequent Annealing on the Microstructure and Hardness of a Cu–Cr–Zr Alloy // *Materials.* 2020. Vol. 13, № 10. P. 2241.

12. Bodyakova A. et al. Regularities of Microstructure Evolution in a Cu–Cr–Zr Alloy during Severe Plastic Deformation // *Materials.* 2022. Vol. 15, № 16. P. 5745.

13. Sarkeeva E.A., Alexandrov I.V. Evolution of the Microstructure, Strength, Plasticity, and Electric Conductivity of Ultrafine-Grained Cu–0.5Cr Alloy after Cold Rolling and Aging // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2022. Vol. 86, № 11. P. 1286–1291.

14. Batra I.S. et al. Precipitation in a Cu–Cr–Zr alloy // *Materials Science and Engineering: A.* 2003. Vol. 356, № 1–2. P. 32–36.

15. Iwahashi Y. et al. An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing // *Acta Mater.* 1997. Vol. 45, № 11. P. 4733–4741.

16. П.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы. Москва, 2007.

17. Л.М. Утевский. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. Металлургия. Москва, 1973. 583 с.
18. Valiev R.Z. et al. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later // JOM. 2016. Vol. 68, № 4. P. 1216–1226.
19. Аксенов, Д. А., Асфандияров, Р. Н., Шишкунова, М. А., & Сементеева, Ю. Р. (2022). ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА CU-0.6CR НА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ В ПРОЦЕССЕ ИПД. Materials. Technologies. Design, 4(4(10), 5–11. https://doi.org/10.54708/26587572_2022_44105
20. Chbihi A., Sauvage X., Blavette D. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper // Acta Mater. 2012. Vol. 60, № 11. P. 4575–4585.
21. QIN L. et al. Microstructure and properties of Cu–Ni–Co–Si–Cr–Mg alloy by multistage thermomechanical treatment // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2023. Vol. 33, № 12. P. 3739–3755.
22. Vinogradov A. et al. Effect of Chemical Composition on Structure and Properties of Ultrafine Grained Cu-Cr-Zr Alloys Produced by Equal-Channel Angular Pressing // Mater Trans. 2004. Vol. 45, № 7. P. 2187–2191.
23. Murashkin M.Y. et al. Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity // J Mater Sci. Springer New York LLC, 2016. Vol. 51, № 1. P. 33–49.