

# Влияние малых добавок хрома на температуру начала рекристаллизации микрокристаллической меди, полученной методом равноканального углового прессования

© В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Е.С. Смирнова,  
Ю.Г. Лопатин\*, И.М. Макаров\*, В.И. Копылов\*\*, М.М. Мышляев\*\*\*,\*\*\*\*

Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* Нижегородский филиал Института машиноведения Российской академии наук,  
603024 Нижний Новгород, Россия

\*\* Физико-технический институт Национальной академии наук Белоруссии,  
Минск, Белоруссия

\*\*\* Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\*\*\*\* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
117991 Москва, Россия

E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2005 г.  
В окончательной редакции 21 сентября 2005 г.)

Исследовано влияние малых добавок хрома на температуру начала рекристаллизации микрокристаллической меди, полученной методом равноканального углового прессования. Показано, что введение 0.3–0.5 wt.% хрома приводит к снижению температуры начала рекристаллизации на 40–60°C. В рамках теории неравновесных границ зерен проведен расчет влияния хрома на диффузионные свойства границ зерен и температуру начала рекристаллизации микрокристаллической меди. Результаты расчета сопоставлены с результатами экспериментальных исследований.

Авторы выражают признательность за поддержку Международному научно-техническому центру ISTC (грант N 2809), Фонду гражданских исследований и разработок (грант Y2-E-01-03), Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты № 03-02-16923, 04-02-16129, 04-02-17627, 04-02-97261 и 04-02-97255), Минобразования РФ (гранты Е02-4.0-131, А03-3.17-214, проект 4087), Программе фундаментальных исследований РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“, а также Научно-образовательному центру „Физика твердотельных наноструктур“ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и программе „Фундаментальные исследования в высшем образовании“ (BRHE).

PACS: 61.43.Gt, 66.30.Jt

## 1. Введение

Известно, что микрокристаллические (МК) металлы, структура которых сформирована методом равноканального углового прессования (РКУП) [1], имеют низкую термическую стабильность: температура начала рекристаллизации (ТНР) в них составляет  $(0.2–0.3)T_m$  ( $T_m$  — абсолютная температура плавления), что на  $(0.1–0.2)T_m$  ниже, чем в обычных металлах [2–7]. (В частности, в технически чистой МК-меди после 4–12 циклов РКУП температура начала рекристаллизации составляет  $\sim 150–200^\circ\text{C}$  [2,4,5]). Низкая ТНР существенно ограничивает возможности практического применения МК-металлов, и в связи с этим возникает задача стабилизации структуры этих материалов [8–11].

Один из подходов к решению проблемы повышения стабильности зеренной структуры металлов состоит в оптимальном легировании твердого раствора. В основе выбора состава и концентрации легирующих элементов,

способных стабилизировать структуру, лежат главным образом классические методы и подходы, описанные, например, в [8,11,12]. Для ее решения могут быть также использованы и новые модели, описывающие влияние небольших добавок легирующих элементов на диффузионные свойства границ зерен [13] и ТНР [14,15].

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка развитых в [13–15] представлений и решение на их основе задачи стабилизации структуры МК-меди и хромовых бронз.

## 2. Объекты исследования. Экспериментальные методы

В качестве объектов исследования использовалась медь технической чистоты М1 и промышленные сплавы БрХр с различным содержанием хрома: Cu–0.3 wt.% Cr, Cu–0.4 wt.% Cr и Cu–0.5 wt.% Cr, приготовленные с использованием технологии многократного РКУП [1].

Общее число циклов РКУП ( $N$ ) для сплавов системы Cu–Cr равнялось 10, для меди  $N = 4, 8, 12, 16$ .

РКУП осуществлялось в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов, равным  $\pi/2$ . Использовался максимально жесткий режим РКУП, при котором заготовка в каждом цикле поворачивается на угол  $\pi/2$  вокруг своей продольной оси. Такой режим обеспечивает наиболее интенсивное измельчение зеренной структуры. Скорость деформации составляла 0.4 mm/s. Предварительно (перед РКУП) все бронзы были подвергнуты выдержке при температуре 1040°C в течение 40 min, а затем охлаждены в воду. Это позволило провести полную закалку сплавов БрХр на твердый раствор. Медь технической чистоты подвергалась отжигу при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 2 h.

Для исследования термостабильности структуры и свойств сплавов проводились отжиги образцов в воздушной печи. Точность поддержания температуры составила  $\pm 2^\circ\text{C}$ . После отжига образцы охлаждались до комнатной температуры в воде. Все испытания проводились при комнатной температуре.

Структурные исследования были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскопы JEM 2000EX и JEM 200CX) при ускоряющих напряжениях 200 и 120 kV соответственно. Снимки делались с площади  $\sim 10 \mu\text{m}^2$ . Фольги для электронно-микроскопических исследований готовились стандартным методом [16]. Для оптической микроскопии (микроскоп NEOFOT-32) и атомно-силовой микроскопии (универсальный воздушный атомно-силовой микроскоп „Accurex-2100“, Contact Mode) поверхность образцов готовилась по методике [16].

Для исследования свойств использовались стандартный метод измерения микротвердости  $H_\mu$  (прибор ПМТ-3, нагрузка 50 g) и стандартный четырехзондовый метод измерения удельного электросопротивления  $\rho$  [17].

### 3. Экспериментальные результаты

3.1. Микрокристаллическая медь М1. В серии наших работ [2,4,5], посвященных исследованию МК-меди, структура которой была сформирована при помощи РКУП, было показано, что интенсивная пластическая деформация приводит к формированию МК-структуры с размером зерна 0.2–0.25  $\mu\text{m}$ . Исследования термической стабильности зеренной структуры показали, что величина ТНР в меди немонотонно зависит от числа циклов РКУП: при возрастании  $N$  от 4 до 12 происходит увеличение ТНР от 110 до 180–200°C, а при дальнейшем увеличении  $N$  до 16 ТНР уменьшается до 150°C [4].

В качестве примера на рис. 1 показаны зависимости микротвердости и среднего размера зерна от температуры отжига МК-меди М1 ( $N = 12$ ). Изменение микротвердости МК-металлов при отжиге носит

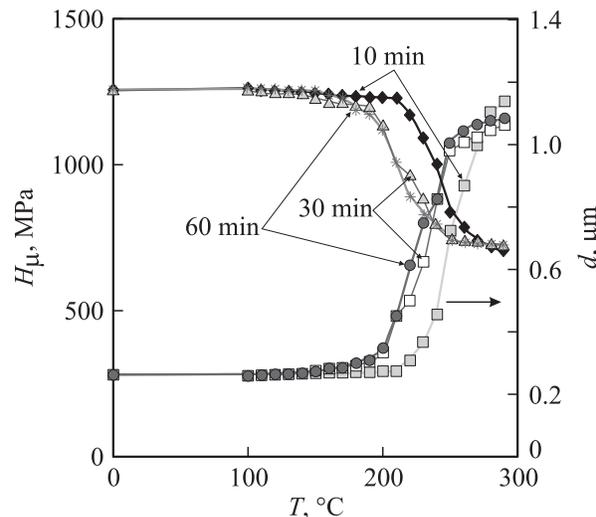


Рис. 1. Зависимость микротвердости и среднего зерна МК-меди М1 ( $N = 12$ ) от температуры отжига в течение 10, 30 и 60 min.

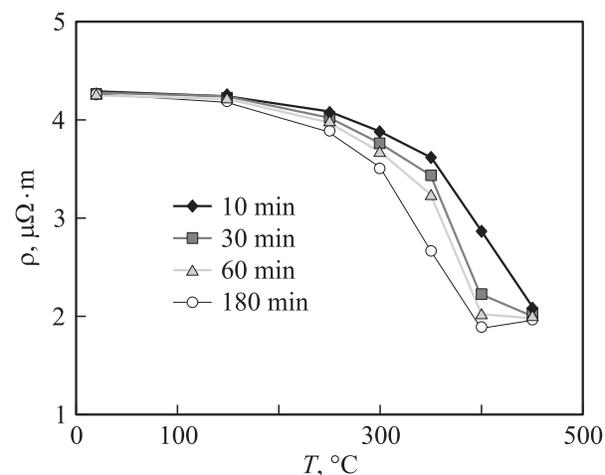
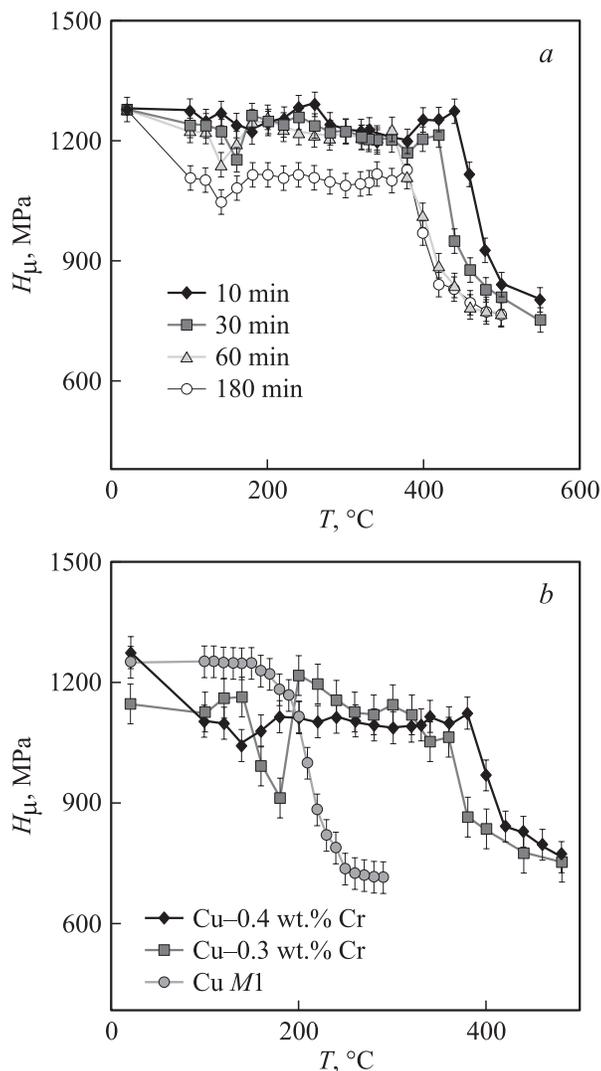


Рис. 2. Зависимость величины удельного электросопротивления МК-сплава Cu–0.4 wt.% Cr ( $N = 10$ ) от температуры изотермического отжига в течение 10, 30, 60 и 180 min.

трехстадийный характер. При увеличении температуры отжига до  $T_1$  величина  $H_\mu$  в пределах ошибки остается постоянной. На второй стадии отжига ( $T_1 < T < T_2$ ) наблюдается быстрое снижение величины  $H_\mu$  и при дальнейшем увеличении температуры отжига ( $T > T_2$ ) значения  $H_\mu$  изменяются слабо. Анализ данных (рис. 1) показывает, что температура начала разупрочнения в пределах экспериментальной ошибки совпадает с ТНР в МК-меди. Это позволяет использовать метод микротвердости для оценки ТНР.

3.2. Микрокристаллические хромовые бронзы. Исследования структуры МК-хромовых бронз в состоянии после РКУП показали, что интенсивная пластическая деформация приводит к формированию достаточно однородной структуры с размером зерна от 0.18 до 0.25  $\mu\text{m}$ .



**Рис. 3.** Зависимости микротвердости МК-сплава Cu–0.4 wt.% Cr ( $N = 10$ ) от температуры отжига в течение 10, 30, 60 и 180 min (*a*) и микротвердости МК-меди M1 ( $n = 12$ ) и МК-хромовых бронз Cu–0.3 wt.% Cr ( $N = 10$ ) и Cu–0.4 wt.% Cr ( $N = 10$ ) от температуры отжига в течение 1 h (*b*).

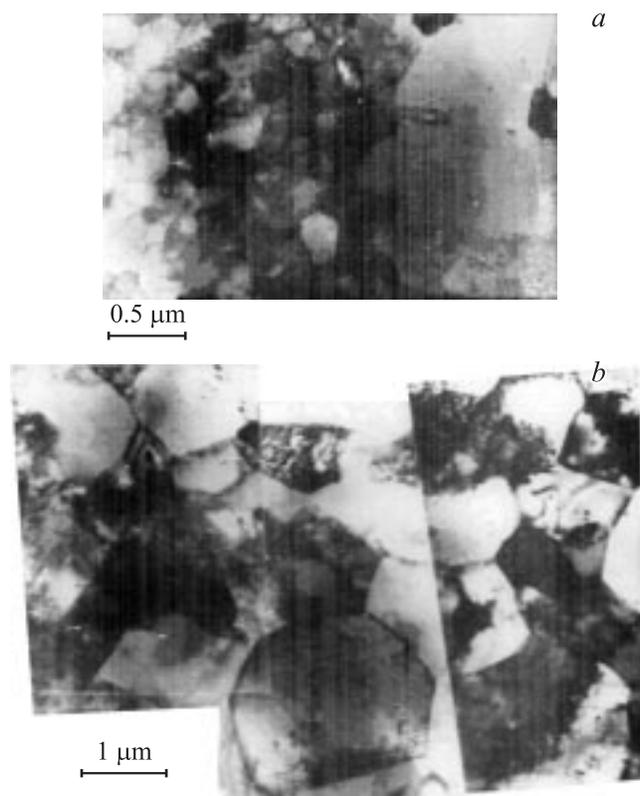
На рис. 2 представлены зависимости удельного электросопротивления МК-сплава БрХр-0.4 от температуры изотермического отжига в течение 10, 30, 60 и 180 min.

На рис. 3, *a* приведены зависимости микротвердости от температуры отжига в течение 10, 30, 60 и 180 min для МК-сплава с 0.4 wt.% хрома, а на рис. 3, *b* показаны зависимости микротвердости от температуры отжига в течение 1 h для МК-меди M1 ( $N = 12$ ) и МК-сплавов с 0.3 и 0.4 wt.% хрома. Обобщение представленных результатов показывает, что зависимость микротвердости от температуры отжига носит четырехстадийный характер. Отжиг при температурах  $T < T_1 \approx 140\text{--}220^\circ\text{C}$  не приводит к существенному изменению микротвердости. Нагрев МК-сплава до температуры  $T_1$  сопровождается небольшим снижением микротвердости ( $\sim 10\text{--}15\%$  от

исходного значения). Увеличение температуры отжига до температуры  $T_2$  ( $T_1 < T < T_2$ ) приводит к повышению микротвердости до значений, характерных для МК-сплава в состоянии после РКУП. Дальнейшее увеличение температуры изотермического отжига до  $T_2 \approx 360\text{--}440^\circ\text{C}$  приводит к резкому разупрочнению металла до значений, характерных для обычного крупнокристаллического состояния [18].

Процесс роста зерен в случае МК-сплавов БрХр с содержанием хрома от 0.3 до 0.5 wt.% носит аномальный характер (рис. 4), аналогичный наблюдавшемуся в МК-меди M1 [4,5]. Как видно из представленных рисунков, отжиг образцов МК-сплавов БрХр при температурах выше  $T_1$  сопровождается появлением крупных ( $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ ) рекристаллизованных зерен на фоне достаточно стабильной МК-матрицы, средний размер зерна которой составляет  $\sim 0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$ .

Обобщая результаты микроструктурных исследований и измерений микротвердости, можно сделать вывод, что при температуре  $T_1 \sim 180\text{--}220^\circ\text{C}$  в МК-бронзах начинаются процессы рекристаллизации, приводящие к снижению микротвердости (рис. 3). Однако начинающийся при этих условиях процесс распада твердого раствора и выделения частиц хрома [18], проявляющийся в уменьшении удельного электросопротивления (повышении  $\Delta\rho$ ) (рис. 2), ведет к увеличению



**Рис. 4.** Микроструктура МК-хромовой бронзы БрХр-0.4 (Cu–0.4 wt.% Cr) в состоянии после РКУП и отжига в режиме  $350^\circ\text{C}/1\ \text{h}$  (*a*) и  $350^\circ\text{C}/10\ \text{h}$  (*b*). Данные просвечивающей электронной микроскопии.

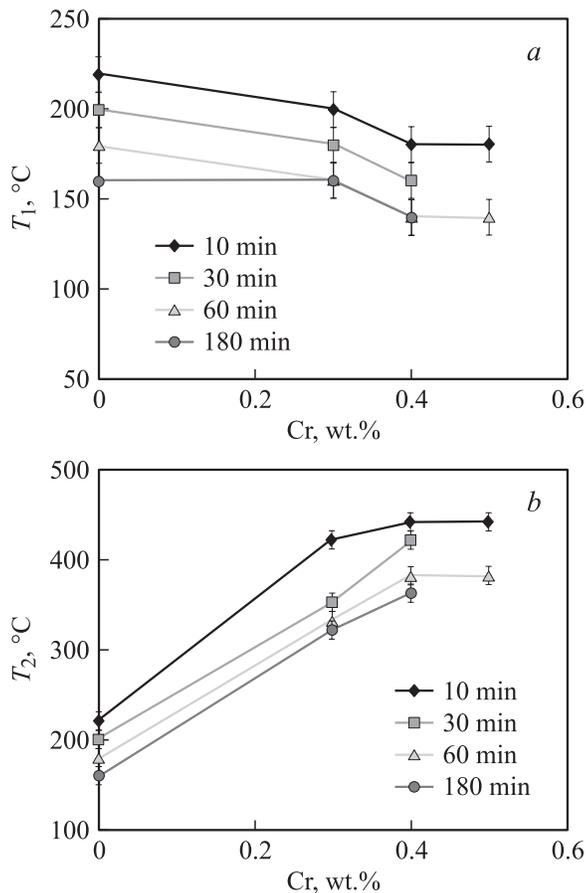


Рис. 5. Зависимость температур  $T_1$  (a) и  $T_2$  (b) от концентрации хрома в МК-меди при разных временах отжига.

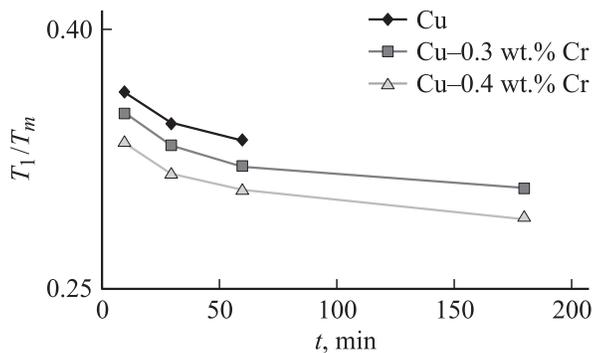


Рис. 6. Зависимости величины  $T_1$  от времени отжига для МК-меди и сплавов БрХр-0.3 и БрХр-0.4.

микротвердости. Необходимо отметить, что величина микротвердости в интервале температур 250–350°C в пределах экспериментальной ошибки совпадает с величиной микротвердости МК-сплавов в состоянии после РКУП. Дальнейшее увеличение температуры отжига выше  $T_2 \approx 350\text{--}400^\circ\text{C}$  приводит к быстрому разупрочнению металла.

Интересно отметить, что увеличение концентрации хрома в твердом растворе приводит к уменьшению

величины температуры начала рекристаллизации  $T_1$  на 40–60°C и увеличению температуры  $T_2$ , при которой в области температур 350–400°C происходит быстрое разупрочнение. Значения температур  $T_1$  при различных временах изотермической выдержки для МК-сплавов с 0.3 и 0.4 wt.% хрома приведены в табл. 1. Зависимости температур  $T_1$  и  $T_2$  от концентрации хрома представлены на рис. 5.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические значения температуры начала рекристаллизации в МК-меди  $M1$  и МК-хромовых бронзах

Материал	Время отжига, min	Эксперимент		Теория
		$T_r, ^\circ\text{C}$	$T_r^{\text{exp}}/T_m$	$T_r^{\text{th}}/T_m$
МК $M1$ ( $N = 12$ )	10	220	0.364	0.363
	30	200	0.349	0.345
	60	180	0.334	0.335
МК Cu–0.3 wt.% Cr ( $N = 10$ )	10	200	0.364	0.350
	30	180	0.349	0.332
	60	160	0.319	0.320
МК Cu–0.4 wt.% Cr ( $N = 10$ )	10	180	0.334	0.335
	30	160	0.319	0.317
	60	140	0.305	0.307
	180	140	0.305	0.290

На рис. 6 показаны зависимости температуры  $T_1$  от времени изотермического отжига. Из этого рисунка следует, что увеличение времени изотермической выдержки от 10 до 180 min приводит к снижению ТНР в МК-сплаве с 0.3 wt.% хрома от 220 до 160°C и в МК-сплаве с 0.4 wt.% хрома от 180 до 140°C.

На рис. 7 представлена зависимость удельного электросопротивления  $\Delta\rho = \rho_{\text{in}} - \rho(t)$  и микротвердости МК-сплава с 0.4 wt.% хрома от температуры изотерми-

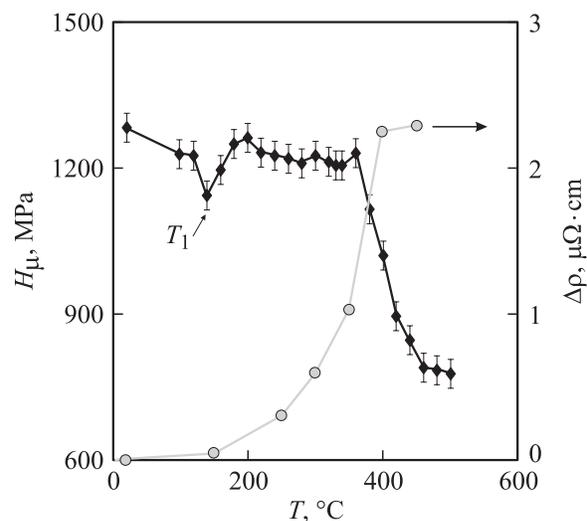


Рис. 7. Зависимость микротвердости и удельного электросопротивления МК-сплава Cu–0.4 wt.% Cr ( $N = 10$ ) от температуры отжига в течение 1 h.

Таблица 2. Значения параметров, используемых при расчетах температуры начала рекристаллизации

Параметр	Обозначение	Величина
Температура рекристаллизации чистой меди	$T_r/T_m$	0.334
Энергия активации самодиффузии в равновесных границах зерен	$Q_b/kT_m$	9 [22]
Предэкспоненциальный множитель коэффициента зернограницной диффузии, $10^{14} \text{ m}^3/\text{s}$	$\delta D_{b0}$	5.0 [22]
Исходный размер зерна, $\mu\text{m}$	$d_0$	0.2
Вектор Бюргерса, $10^{-10} \text{ m}$	$b$	2.56 [22]
Ширина границы	$\delta$	2b [19]
Атомный объем, $10^{-23} \text{ cm}^3$	$\Omega$	1.18 [22]
Температура плавления, К	$T_m$	1356 [22]
Модуль сдвига	$G\Omega/kT$	50 [19]
Радиусы атома (иона) меди, pm	$r_1$	0.128, 0.098 <sup>+</sup> , 0.082 <sup>+(*)</sup>
Отношение исходной и пороговой мощности стыковых дисклинаций	$\omega_0/\omega^*$	10 [14]
Время отжига, s	$t$	3600
Относительный свободный объем границы	$\alpha$	0.35
Критический свободный объем границы	$\alpha^*$	0.5 [19]
Избыточный свободный объем границы в чистой меди	$\Delta\alpha(w)$	$2.3 \cdot 10^{-2}$
Величина объемного расширения при плавлении	$V_m$	0.043
Удельная теплота плавления	$\lambda$	$\lambda\rho b^3 = 1.64kT_m$
Плотность	$\rho$	
Энтальпия поверхности жидкость–кристалл	$\gamma_{S/L}^0$	$\gamma_{S/L}^0 b^2 = 0.9kT_m$
Энтропия поверхности жидкость–кристалл	$S_{S/L}$	$S_{S/L} b^2 = 0.767k$
Свободная энергия S-фазы границы	$\gamma_0$	$\gamma_0 b^2 \cong 1.95kT_m$
Численный параметр	$A^1$	10
Коэффициент распределения хрома в меди	$K$	0.4
Радиусы атома (иона) хрома, pm	$r_2$	0.127, 0.083 <sup>2+</sup> , 0.064 <sup>3+(*)</sup>

(\*) Значения, принятые при моделировании.

ческого отжига в течение 1 h. Как видно из рисунка, температура начала разупрочнения МК-сплава  $T \sim T_1$  соответствует температуре начала изменения удельного электросопротивления.

#### 4. Модель влияния атомов примеси на ТНР МК-металлов

В [14] была предложена модель ТНР в чистых металлах. В соответствии с этой моделью необходимым условием для начала движения границы зародыша рекристаллизации является снижение плотности распределенных в ней дислокаций до некоторого порогового значения, при котором миграционная подвижность дислокаций становится сопоставимой с подвижностью самой границы. Уменьшение плотности дислокаций в границах зерен осуществляется за счет диффузионно-контролируемых процессов „ухода“ и перераспределения неде локализованных и локализованных дислокаций в границе и зависит от величины коэффициента диффузии в неравновесной границе зерна.

Выражение для ТНР ( $T_r$ ) в случае чистых металлов при заданном времени изотермической выдержки  $t^*$ , полученное в [14], имеет вид

$$\frac{T_r}{T_m} = \frac{Q_b/kT_m - \chi_1 \Delta\alpha(w^\Sigma)}{\ln z - \chi_2 \Delta\alpha(w^\Sigma)}, \quad (1)$$

где

$$\chi_1 = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left( A_1 + \frac{A_2}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha^*}} \right),$$

$$\chi_2 = \frac{\alpha^*}{\alpha^2} \left( B_1 + \frac{B_2}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha^*}} \right),$$

$$z = \left( \frac{\delta D_{b0}}{A^1 d_0^3} \right) \left( \frac{t^*}{\ln(\omega_0/\omega^*)} \right) \left( \frac{G\Omega}{kT} \right),$$

$$A_1 = 2\pi(\lambda\rho b^3 + \gamma_{S/L}^0 b^2 - \gamma_0 b^2/2)/kT_m,$$

$$A_2 = 4\pi\gamma_{S/L}^0 b^2/kT_m,$$

$$B_1 = 2\pi(\lambda\rho b^3/T_m + S_{S/L} b^2)/k, \quad B_2 = 4\pi S_{S/L} b^2/k.$$

Расшифровка обозначений и характерные значения важнейших величин, входящих в (1), приведены в табл. 2.

В соответствии с [14] величина  $\Delta\alpha(w^\Sigma)$  в (1) — свободный объем, внесенный дислокациями в границу зерна. Величина  $\Delta\alpha(w^\Sigma)$  пропорциональна суммарной плотности дислокаций ориентационного несоответствия  $\rho_b$  и плотности скользящих компонент вектора Бюргерса локализованных дислокаций  $w_i$  [14]. Плотность дислокаций в границах зерен зависит от диффузионных характеристик границ зерен, а также от времени и температуры отжига материала. Кинетика изменения плотности дефектов в чистых металлах в зависимости от указанных факторов подробно описана в [14].

Как известно, примесные атомы, сегрегирующиеся на границах зерен, изменяют диффузионные свойства границ [13]. Согласно [13], в твердом растворе замещения примесь с атомным объемом, превышающим объем атома матрицы, уменьшает свободный объем границы ( $\Delta\alpha < 0$ ) и соответственно понижает коэффициент диффузии в равновесных границах зерен  $D_b$ , а примесь, имеющая атомный объем меньше объема атома матрицы, увеличивает свободный объем границы ( $\Delta\alpha > 0$ ) и соответственно повышает  $D_b$ .

Изменение диффузионных свойств границ зерен при наличии в границах примесей приводит к изменению кинетики всех зернограничных процессов. В частности, изменяется скорость „ухода“ дислокаций из границ зерен. Эти изменения в первом приближении можно учесть, подставляя в уравнения (3)–(5) вместо обычных значений коэффициента зернограничной диффузии  $D_b$ , выражения для  $D_b(C_b)$ .

В соответствии с [13] коэффициент зернограничной диффузии при небольшой концентрации примесей определяется по формуле

$$D_b(C_b) = D_b \exp(\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b), \quad (2)$$

где величина  $\alpha_b$  описывается выражением

$$\alpha_b^{-1} = (\chi_1/kT) - \chi_2. \quad (3)$$

Величина изменения относительного свободного объема  $\Delta\alpha(C_b)$  границы связана с концентрацией примесных атомов  $C_b$  на границе зерна соотношением [13]

$$\Delta\alpha(C_b) = (\Delta V/V_m)C_b. \quad (4)$$

Здесь  $V_m$  — скачок объема при плавлении [19],  $\Delta V$  — изменение свободного объема границы, приходящееся на один атом примеси [13]. Для атомов примеси замещения величина  $\Delta V$  определяется разностью объемов атомов примеси  $V_2$  и собственных атомов границы  $V_1$  [13]

$$\Delta V = (V_2 - V_1)/V_1 = 1 - (r_2/r_1)^3, \quad (5)$$

для атомов примеси внедрения

$$\Delta V = V_2/V_1 = (r_2/r_1)^3. \quad (6)$$

Как показано в [13], концентрацию атомов примеси  $C_b$  в границах зерен можно выразить через объемную концентрацию  $C$  с помощью коэффициента распределения  $K$  [20]

$$C_b = \alpha C/K. \quad (7)$$

Подставляя в выражение для ТНР чистых металлов (1) вместо  $\Delta\alpha(w^z)$  величину  $\Delta\alpha_c$ , представляющую собой сумму изменения свободного объема, вызванного дислокациями, и изменения свободного объема, вызванного атомами примеси  $\Delta\alpha(w^z(C_b))$ , получим выражение, аналогичное (1), для ТНР в металле с примесями, в которое вместо  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  и  $z$  следует подставить параметры металлов с примесями  $\chi_1^c$ ,  $\chi_2^c$  и  $z^c$ .

Величины  $\chi_1^c$ ,  $\chi_2^c$  и  $z^c$  вычисляются по приведенным выше формулам (1) при замене термодинамических параметров чистых металлов на соответствующие параметры металлов с примесями. Таким образом, выражение для ТНР сплава с примесными атомами, увеличивающими свободный объем границы, может быть представлено в виде [15]

$$\begin{aligned} \frac{T_r^{(1)}(C)}{T_m} &= \frac{Q_b/kT_m - \chi_1 [\Delta\alpha(C_b) + \Delta\alpha(w^z) \exp\{-\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\}]}{\ln z - \chi_2 [\Delta\alpha(C_b) + \Delta\alpha(w^z) \exp\{-\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\}]} \end{aligned} \quad (8)$$

Выражение для ТНР сплавов с примесными атомами, уменьшающими свободный объем границы, имеет вид [15]

$$\begin{aligned} \frac{T_r^{(2)}(C)}{T_m} &= \frac{Q_b/kT_m - \chi_1 [\Delta\alpha(w^z) \{-\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\} - \Delta\alpha(C_b)]}{\ln z - \chi_2 [\Delta\alpha(w^z) \exp\{\Delta\alpha(C_b)/\alpha_b\} - \Delta\alpha(C_b)]} \end{aligned} \quad (9)$$

## 5. Сопоставление с экспериментом

Как известно, коэффициент распределения хрома в меди равен  $\sim 0.4$  [20]. В соответствии с [13] это означает, что хром стремится сегрегировать на границах зерен. Известно также, что атомы хрома имеют размер, меньший, чем размер атомов меди [21] (табл. 2). Таким образом, введение хрома в медь должно приводить к увеличению свободного объема в границах зерен и в соответствии с (8) к понижению  $T_r(C)$ . Качественно этот вывод согласуется с экспериментально наблюдаемым понижением ТНР с введением хрома.

Перейдем теперь к количественному сопоставлению экспериментальных и теоретических значений температуры рекристаллизации в системе Cu–Cr. В выражение (8), используемое для расчета ТНР, входит на первый взгляд так много „плохо определенных“ параметров, что „подгонка“ теоретических значений  $T_r$  к экспериментальным представляется весьма простой задачей. Однако „произвол“ в выборе параметров лишь кажущийся.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Численные значения, необходимые для расчетов параметров, приведены в табл. 2. Все параметры образуют четыре группы. В первую входят хорошо известные термодинамические, упругие и диффузионные константы чистой меди, указанные, например, в [21,22]. Вторую группу составляют параметры, связанные с термодинамическими и диффузионными свойствами границ зерен в меди, вычисленные в [19].

**Таблица 3.** Экспериментальные и теоретические значения температуры рекристаллизации в сплаве системы Cu–Cr с различной концентрацией хрома

Параметры сплава					$T_r/T_m$	
$C$ , wt.%	$C_b$ , wt.%	$\Delta\alpha(C)$	$\Delta\alpha^{\Sigma}(C)$	$\alpha_b^{-1}(T_r)$	Теория	Эксперимент
0.3	0.26	$3 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	85.1	0.32	0.319
0.4	0.35	$4.05 \cdot 10^{-2}$	$4.07 \cdot 10^{-2}$	117	0.307	0.305

В третью группу входят параметры, заданные в модели рекристаллизации чистых металлов и проверенные для чистой меди в работе [14] при  $t = 3600$  s:  $\omega_0/\omega^* \approx 10$ ,  $d_0 = 0.2 \mu\text{m}$ .

Таким образом, относительно „свободными“ параметрами, которые нуждаются в определении в настоящей работе, оказываются величина избыточного свободного объема в границах зерен чистой меди  $\Delta\alpha(w)$  и значение  $\Delta\alpha(C_b)$ , зависящее от отношения ионного радиуса хрома к ионному радиусу меди. Значение  $\Delta\alpha(w)$  нетрудно вычислить, используя выражение для ТНР чистой меди  $T_r/T_m$  (1). Из (1) следует

$$\Delta\alpha(w) = \frac{Q_b - (T_r/T_m) \ln z^*}{\chi_1 - (T_r/T_m)\chi_2}. \quad (10)$$

Подставляя в (10) указанные в табл. 2 значения параметров и характерную для меди величину  $T_r/T_m = 0.334$  [11,14], получим значение  $\Delta\alpha(w) = 2.3 \cdot 10^{-2}$ .

Таким образом, отношение радиуса иона хрома к радиусу иона меди  $r_2/r_1$  остается единственным подгоночным параметром модели.

Значения ионного радиуса хрома  $r_2$  в меди и ионного радиуса меди  $r_1$  в присутствии атомов хрома строго не определены. Действительно, в твердом теле значение ионного радиуса примеси зависит от многих факторов: от значения ионного радиуса материала матрицы, от зарядов ионов и т.д. [23]. Поэтому значения этих величин могут изменяться в достаточно широких пределах. Из нескольких табличных значений, приведенных в работе [21], мы выбрали  $r_1 = 0.08$  nm и  $r_2 = 0.064$  nm. Подставляя эти значения в выражение для температуры рекристаллизации при остальных значениях параметров, приведенных в табл. 2, можно определить значение  $T_r(C)$  при любой малой концентрации хрома, в частности при  $C = 0.3$  и  $0.4$  wt.% (табл. 3). Выражение (8) позволяет также вычислить величину  $T_r$  при различных временах отжига (табл. 1) чистой меди и сплавов системы Cu–Cr. Хорошее соответствие полученных теоретических и экспериментальных значений  $T_r$  (табл. 1) при наличии лишь одного подгоночного параметра свидетельствует о разумности предложенной модели.

## Список литературы

- [1] В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов. Процессы пластического структурообразования металлов. Наука и техника, Минск (1994). 232 с.
- [2] А.В. Нохрин, Е.С. Смирнова, В.Н. Чувильдеес, В.И. Копылов. Изв. РАН. Металлы 3, 27 (2003).
- [3] Т.И. Чашухина, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Л.С. Давыдова, В.П. Пилогин. ФММ 91, 5, 75 (2001).
- [4] В.Н. Чувильдеес, В.И. Копылов, А.В. Нохрин, И.М. Макаров, Л.М. Малашенко, В.А. Кукареко. Материаловедение 4, 9 (2003).
- [5] А.В. Нохрин, Е.С. Смирнова, В.Н. Чувильдеес, И.М. Макаров, Ю.Г. Лопатин, В.И. Копылов. Изв. РАН. Металлы 5, 63 (2003).
- [6] В.М. Дегтярев, Л.М. Воронова, В.В. Губернаторов, Т.И. Чашухина. Докл. РАН 386, 2, 180 (2002).
- [7] V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov, W. Zeiger. Ann. Chim. Sci. Mater. 27, 3, 55 (2002).
- [8] Рекристаллизация металлических материалов / Пер. с нем. под ред. Ф. Хеснера. Металлургия, М. (1986). 352 с.
- [9] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 272 с.
- [10] M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, K. Tsenev, R.Z. Valiev, T.G. Langdon. Acta Mater. 45, 4751 (1997).
- [11] С.С. Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов. Металлургия, М. (1967). 404 с.
- [12] Дж. Мартин. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов. Металлургия, М. (1983). 167 с.
- [13] Е.С. Смирнова, В.Н. Чувильдеес. ФММ 88, 1, 74 (1999).
- [14] В.Н. Чувильдеес, В.И. Копылов, И.М. Макаров. ФММ 96, 6, 9 (2003).
- [15] В.Н. Чувильдеес, Е.С. Смирнова. ФММ 92, 2, 14 (2001).
- [16] А.В. Нохрин, И.М. Макаров. Завод. лаб. 1, 70 (2002).
- [17] О.А. Шматко, Ю.В. Усов. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов. Справочник. Наук. думка, Киев (1987). 325 с.
- [18] В.М. Розенберг, В.Т. Дзугцев. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди. Справочник. Металлургия, М. (1989). 326 с.
- [19] В.Н. Чувильдеес. ФММ 81, 4, 53 (1996).
- [20] Кристаллизация из расплавов. Справочник / Под ред. К. Хейма, Э. Бурига. Металлургия, М. (1989). 160 с.
- [21] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [22] Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. Карты механизмов деформации. Металлургия, Челябинск (1989). 328 с.
- [23] В.К. Григорович. Металлическая связь и структура металлов. Наука, М. (1988). 296 с.