

06

## Повышенное удельное сопротивление границ зерен в неравновесном состоянии в ультрамелкозернистом сплаве Al–Cu–Zr

© А.М. Мавлютов, Т.С. Орлова

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: a.m.mavlyutov@gmail.com

Поступило в Редакцию 31 октября 2024 г.

В окончательной редакции 31 октября 2024 г.

Принято к публикации 6 декабря 2024 г.

Исследован сплав системы Al–Cu–Zr с ультрамелкозернистой структурой, сформированной методом интенсивной пластической деформации кручением под давлением. Последующим отжигом и дополнительной деформацией были получены различные структурные состояния границ зерен в ультрамелкозернистой структуре. Экспериментально определено удельное сопротивление сплава в этих состояниях в диапазоне температур 77–300 К. На базе микроструктурных параметров сплава проведен анализ изменения среднего удельного сопротивления границ зерен. Показано, что дополнительная деформация, вносящая неравновесность (избыточную плотность дислокаций) в структуру границ зерен, приводит к его увеличению на  $\geq 20\%$ .

**Ключевые слова:** удельное сопротивление границ зерен, неравновесное состояние границ зерен, интенсивная пластическая деформация, микроструктура.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60075.20175

Хорошо известно, что границы зерен (ГЗ) увеличивают электрическое сопротивление металлов из-за рассеяния на них электронов проводимости [1]. Объемные крупнозернистые (КЗ) металлы имеют невысокую плотность ГЗ, поэтому их влияние на удельное сопротивление материала незначительно [1,2]. В настоящее время объемные ультрамелкозернистые (УМЗ) и нанокристаллические (НК) металлы и сплавы, структурированные интенсивной пластической деформацией (ИПД), являются предметом активных исследований, что обусловлено технологическим интересом к их высокой прочности [3]. Объемные УМЗ- и НК-материалы имеют высокую плотность ГЗ, поэтому их влияние на удельное сопротивление материала значительно возрастает [3]. Кроме того, при миниатюризации изделий из таких материалов вклад ГЗ в результирующее удельное сопротивление сильно увеличивается. В наноразмерных электрических соединителях из НК Cu в микро(нано)электромеханических системах МЭМС/НЭМС одним из основных вкладов в удельное сопротивление является рассеяние заряда на границах зерен [4].

Большое количество экспериментальных данных указывает на то, что ГЗ в объемных НК- и УМЗ-металлах и сплавах, структурированных ИПД, могут находиться в неравновесном состоянии, т.е. содержать избыточные дислокации, внесенные в процессе обработки ИПД, что вызывает значительное искажение решетки вблизи ГЗ [5,6]. В случае НК- и УМЗ-сплавов на границах зерен также могут формироваться сегрегации примесных элементов и нанопреципитаты вторичных фаз [7,8]. Все это может значительно влиять на удельное сопротивление ГЗ. Поэтому оценка удельного сопротивления ГЗ в их различном состоянии (наличие избыточных дислокаций,

сегрегаций, нанопреципитатов) имеет большое значение для понимания взаимосвязи структура–свойства, а также для развития технологических приложений, использующих управление свойствами материала за счет инженерии границ зерен.

Исследованию вклада ГЗ в удельное сопротивление материала было посвящено довольно большое количество работ, однако такие исследования были проведены главным образом на тонких пленках различных металлов [2,9–11]. Для бикристаллических тонких Al-пленок было показано, что удельное сопротивление ГЗ, обладающих высокой энергией с высоким значением параметра  $\Sigma$  (степенью разориентировки соседних зерен), в  $\sim 2$  раза выше, чем сопротивление специальных ГЗ  $\Sigma 3$  [2]. В работе [11] были установлены значения удельного сопротивления ГЗ для тонких пленок нанокристаллических Ni и Co, а также показано, что удельное сопротивление ГЗ в тонких НК-пленках сплава Ni–Fe эквивалентно удельному сопротивлению ГЗ в КЗ-сплаве Ni–Fe [11]. На тонких пленках чистой меди показано, что кривизна ГЗ увеличивает их удельное сопротивление [10]. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что сегрегация может как уменьшать, так и увеличивать удельное сопротивление ГЗ в зависимости от типа ГЗ и легирующего (примесного) элемента [12]. Недостатком исследований электропроводности тонких пленок является влияние поверхностного слоя из-за малой толщины пленок (сравнимой с длиной свободного пробега электронов).

Исследованию влияния структуры ГЗ в объемных УМЗ- и НК-металлах и сплавах, структурированных методами ИПД, посвящено лишь очень небольшое количество работ. В работе [13] был исследован технически чистый Al, в котором УМЗ-структура была сформиро-

рована многократной прокаткой. На базе полученных экспериментальных данных авторы сделали вывод о том, что удельное сопротивление ГЗ в УМЗ-структуре не отличается от такового в КЗ Al [13]. В [14] исследовалось влияние отжига на удельное сопротивление для Al (99.2%), обработанного многократной прокаткой, было показано, что величина электропроводности УМЗ-Al коррелирует в большей степени с разориентировкой ГЗ, чем с размером зерна. В [15] было показано, что удельное сопротивление ГЗ в неравновесном состоянии по крайней мере в 1.5 раза выше, чем в равновесном. Авторы [16], анализируя изменение удельного электро-сопротивления композита Al–12Ca (wt.%), полученного компактированием смеси порошков Al и Ca с последующей экструзией, приходят к заключению, что зернограничные сегрегации Ca приводят к двукратному увеличению доли электронов, отражаемых границами зерен, по сравнению со случаем отражения границами в чистом Al. Таким образом, имеющиеся литературные данные указывают на то, что удельное сопротивление ГЗ (усредненная величина по совокупности ГЗ) в УМЗ- и НК-материалах сильно зависит от тонкой структуры ГЗ, определяемой используемым методом и режимом формирования УМЗ- или НК-структуры.

В последнее время особое место отводится исследованию слаболегированных высокопрочных УМЗ Al-сплавов с небольшим содержанием Zr и Cu, разрабатываемых для современных электротехнических применений [17]. Легирование Cu существенно улучшает прочностные характеристики сплава, а при взаимодействии Zr с алюминием образуются интерметаллидные соединения  $Al_3Zr$ , обеспечивающие термическую стабильность. Целью настоящей работы является определение влияния структурного состояния границ зерен (равновесного–неравновесного состояния) на их удельное сопротивление в проводниковом УМЗ-сплаве системы Al–Cu–Zr.

В работе исследован сплав системы Al–Cu–Zr (Cu — 1.47 wt.%, Zr — 0.34 wt.%, Si — 0.04 wt.%, Zn — 0.014 wt.%, V — 0.01 wt.%). Для формирования однородной структуры был проведен длительный отжиг сплава при температуре 375 °C в течение 140 h. Далее образцы были обработаны интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК) на прессе Walter Klement GmbH НРТ-07 под давлением 6 GPa на 10 оборотов при комнатной температуре. В результате были получены диски диаметром 20 mm и толщиной ~ 1.0 mm. Данное состояние сплава далее обозначено как НРТ. В результате ИПДК степень истинной деформации  $\epsilon$  на расстоянии 5 mm от центра диска составила ~ 6.6. Далее образцы были подвергнуты отжигу при температуре 125 °C длительностью 4 h (состояние НРТ+АН). Часть образцов после отжига была подвергнута дополнительной деформации (ДД) методом ИПДК на 0.25 оборота (состояние НРТ+АН+0.25НРТ). Для измерения удельного сопротивления из полученных дисков были вырезаны образцы по схеме, приведенной на рис. 1. Удель-

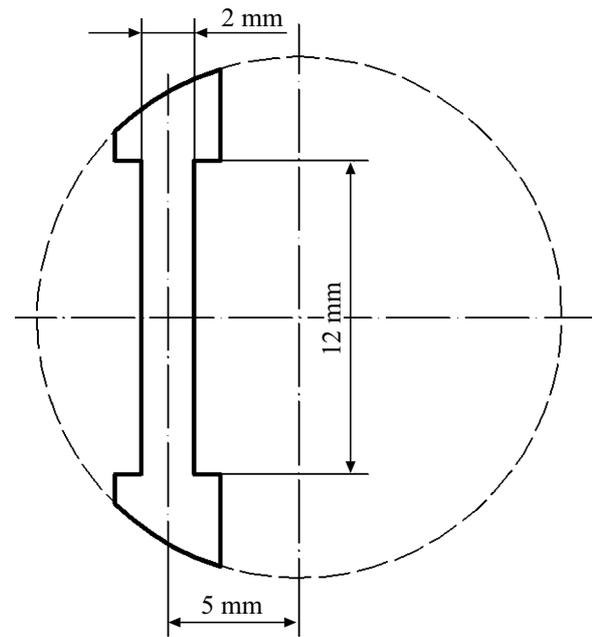


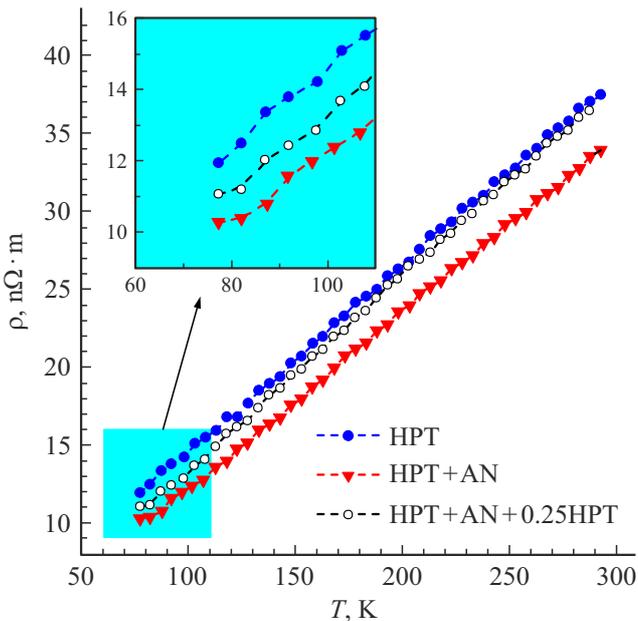
Рис. 1. Схема вырезки образца для измерения удельного сопротивления из диска после обработки ИПДК.

ное сопротивление образцов измерялось стандартным четырехточечным методом в температурном диапазоне 77–300 K с точностью  $\pm 2\%$ . Более детально методика измерения приведена в [15].

Структура сплава во всех трех состояниях была детально исследована в работе [17]. Все исследованные состояния характеризуются равноосной УМЗ-структурой со средним размером зерна, близким к значению 300 nm (табл. 1). Во всех трех состояниях частицы вторичной фазы  $Al_3Zr$  преимущественно находятся в теле зерен, а их средний размер составляет ~ 18 nm. Дополнительно в состоянии НРТ границы зерен содержат эллипсообразные частицы  $Al_2Cu$ , средний размер которых составляет  $d_{pt} \sim 25$  nm. Отжиг приводит к росту размера частиц  $Al_2Cu$  ( $d_{pt} \sim 55$  nm) и изменению их формы (частицы становятся ограниченными полиэдрическими), а дополнительная деформация после отжига не изменяет средний размер и распределение частиц. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, плотность дислокаций в состоянии НРТ достигает  $2.6 \cdot 10^{13} m^{-2}$ . В результате отжига (состояние НРТ+АН) часть дислокаций аннигилирует и плотность дислокаций снижается до  $1.7 \cdot 10^{13} m^{-2}$ . После дополнительной деформации (состояние НРТ+АН+0.25НРТ) плотность дислокации возрастает до уровня, характерного для состояния НРТ [17]. Исследования методом просвечивающей растровой электронной микроскопии показали практически полное отсутствие внутривзеренных дислокаций во всех трех состояниях, поэтому изменение плотности дислокаций было отнесено к границам зерен и приграничным областям [17]. Параметр решетки практически не изменяется в результате отжига и ДД, что указывает на то,

**Таблица 1.** Основные параметры микроструктуры сплава в различных состояниях по данным [17] ( $a$  — параметр решетки,  $L_{dis}$  — интегральная плотность дислокаций,  $d_{av}$  — средний размер зерна,  $d_{AlCu}$  — средний размер частиц  $Al_2Cu$ )

Состояние	$a$ , Å	$L_{dis} \cdot 10^{13}$ , $m^{-2}$	$d_{av}$ , nm	$d_{AlCu}$ , nm
НРТ	$4.0504 \pm 0.0001$	2.6	$285 \pm 23$	$25 \pm 7$
НРТ+АН	$4.0500 \pm 0.00003$	1.7	$360 \pm 25$	$55 \pm 10$
НРТ+АН+0.25НРТ	$4.0502 \pm 0.00006$	3.0	$315 \pm 24$	$55 \pm 20$



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельного сопротивления УМЗ-сплава в различных структурных состояниях.

**Таблица 2.** Удельное сопротивление УМЗ-сплава в различных состояниях ( $\rho_{77}$  — удельное сопротивление при 77 К,  $\rho_{RT}$  — удельное сопротивление при комнатной температуре)

Состояние	$\rho_{77}$ , $n\Omega \cdot m$	$\rho_{RT}$ , $n\Omega \cdot m$
НРТ	11.94	37.48
НРТ+АН	10.27	34.98
НРТ+АН+0.25НРТ	11.07	38.50

что концентрация  $Cu$  в твердом растворе сохраняется во всех состояниях. Параметры микроструктуры приведены в табл. 1.

Электрические свойства сплава измерялись в трех состояниях: НРТ, НРТ+АН, НРТ+АН+0.25НРТ. Зависимости удельного сопротивления образцов от температуры представлены на рис. 2. Для всех исследованных состояний зависимость имеет линейный вид, что характерно для металлов и сплавов. При 77 К удельное сопротивление образцов в состоянии НРТ составляет  $\sim 11.94 n\Omega \cdot m$ . Отжиг приводит к снижению удельного сопротивления во всем температурном диапазоне, а

последующая ДД — к его росту (рис. 2). При 77 К рост удельного сопротивления в результате ДД составляет  $\Delta\rho = 0.8 n\Omega \cdot m$  по отношению к состоянию после отжига (табл. 2). Предыдущие микроструктурные исследования показали, что в результате дополнительной деформации после низкотемпературного отжига происходит изменение только дислокационной плотности в границах зерен (в приграничных областях), средний размер зерна  $d_{av}$  изменяется незначительно, размеры и форма precipitates  $Al_2Cu$  на границах зерен сохраняются. Тогда экспериментально полученное изменение величины удельного сопротивления сплава связано с небольшим изменением плотности границ зерен (площади границ зерен в единице объема, которую можно оценить как  $3/d_{av}$  [15]), а также с возможным изменением удельного сопротивления ГЗ. Соответственно изменение удельного сопротивления сплава  $\Delta\rho$  при переходе из состояния НРТ+АН в состояние НРТ+АН+0.25НРТ можно записать в следующем виде в соответствии с правилом Матиссена [1]:

$$\Delta\rho = \delta\rho_{GB}^*(3/d_{av}^*) - \delta\rho_{GB}(3/d_{av}), \quad (1)$$

где  $\delta\rho_{GB}$  и  $\delta\rho_{GB}^*$  — удельное сопротивление ГЗ (сопротивление единичной площади ГЗ) соответственно в состояниях НРТ+АН и НРТ+АН+0.25НРТ,  $d_{av}$  и  $d_{av}^*$  — средний размер зерна соответственно в состояниях НРТ+АН и НРТ+АН+0.25НРТ.  $\delta\rho_{GB}^*$  можно представить в виде  $\delta\rho_{GB} + \Delta(\delta\rho_{GB})$ , где  $\Delta(\delta\rho_{GB})$  — величина изменения удельного сопротивления ГЗ за счет введения в них дополнительной плотности дислокаций (увеличения степени неравновесности ГЗ). Используя экспериментально полученное значение  $\Delta\rho = 0.8 n\Omega \cdot m$  (табл. 2), средние размеры зерна в состояниях НРТ+АН и НРТ+АН+0.25НРТ (табл. 1) и полагая, что в отожженном состоянии удельное сопротивление ГЗ близко к среднему значению в крупнозернистом алюминии, которое равняется  $\delta\rho_{GB} = 2.6 \cdot 10^{-16} \Omega \cdot m^2$  [18], мы определили значение  $\Delta(\delta\rho_{GB}) \approx 0.5 \cdot 10^{-16} \Omega \cdot m^2$ . Известно, что введение внешних (решеточных) дислокаций в структуру ГЗ приводит эти границы в неравновесное состояние, а подходящий отжиг — к релаксации ГЗ за счет аннигиляции и перестройки их дислокационной структуры [6,15,19]. Таким образом, в исследуемом УМЗ-сплаве  $Al-Cu-Zr$  переход совокупности ГЗ из равновесного состояния (состояние НРТ+АН) в неравновесное состояние (состояние НРТ+АН+0.25НРТ) увеличивает удельное сопротивление ГЗ по крайней мере на  $\sim 20\%$ .

Следует отметить, что полученная оценка  $\sim 20\%$  является нижней границей, поскольку проведенный отжиг при  $125^\circ\text{C}$  в течение 4 h, возможно, и не привел к полной релаксации всей сетки ГЗ в состоянии НРТ+АН. Полученные результаты поддерживают сделанное ранее в работе [17] заключение о том, что небольшая дополнительная деформация ИПДК (на 0.25 оборота) после низкотемпературного отжига вводит дополнительную плотность дислокаций именно в структуру ГЗ. Простые оценки показывают, что введение дополнительной плотности дислокаций, равной  $1.3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$  (табл. 2), в объем зерен привело бы к увеличению удельного сопротивления сплава только на  $\Delta\rho_{dis} \approx 0.004 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ , что на два порядка меньше экспериментально полученного изменения удельного сопротивления  $\Delta\rho \approx 0.5 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$  (с учетом дополнительного вклада за счет небольшого уменьшения размера зерна  $\Delta\rho_{GB} \approx 0.3 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ ). Поскольку вклад от ГЗ в общее сопротивление металлов невелик, анализ влияния состояния границ зерен на их удельное сопротивление был проведен для низкой температуры ( $77 \text{ K}$ ), когда большой фон вклада фононов подавляется [9].

Таким образом, в работе впервые исследовано изменение удельного сопротивления границ зерен в УМЗ-сплаве Al–Cu–Zr при их переходе из равновесного состояния в неравновесное, полученном путем небольшой дополнительной ИПДК после низкотемпературного отжига. Показано, что дополнительная деформация, вносящая неравновесность (дополнительную плотность дислокаций) в структуру ГЗ, приводит к увеличению удельного сопротивления ГЗ на  $\geq 20\%$ .

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] P.L. Rositter, *The electrical resistivity of metals and alloys* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [2] I. Nakamichi, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **54** (1), 49 (1990).
- [3] M.Y. Murashkin, N.A. Enikeev, X. Sauvage, *Mater. Trans.*, **64** (8), 833 (2023). DOI: 10.2320/matertrans.MT-MF2022048
- [4] D. Josell, S.H. Brongersma, Z. Tókei, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **39**, 231 (2009). DOI: 10.1146/annurev-matsci-082908-14541
- [5] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng. A*, **540**, 1 (2012). DOI: 10.1016/j.msea.2012.01.080
- [6] A.A. Nazarov, *Lett. Mater.*, **8** (3), 372 (2018). DOI: 10.22226/2410-3535-2018-3-372-381
- [7] H. Zhao, B. Gault, F. De Geuser, D. Ponge, D. Raabe, *MATEC Web of Conf.*, **326**, 01004 (2020). DOI: 10.1051/mateconf/202032601004
- [8] T. Masuda, X. Sauvage, S. Hirose, Z. Horita, *Mater. Sci. Eng. A*, **793**, 139668 (2020). DOI: 10.1016/j.msea.2020.139668
- [9] I. Bakonyi, V.A. Isnaini, T. Kolonits, Zs. Czigány, J. Gubicza, L.K. Varga, E. Tóth-Kádár, L. Pogány, L. Péter, H. Ebert, *Phil. Mag.*, **99** (9), 1139 (2019). DOI: 10.1080/14786435.2019.1580399
- [10] H. Bishara, S. Lee, T. Brink, M. Ghidelli, G. Dehm, *ACS Nano*, **15** (10), 16607 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c06367
- [11] J.L. McCrea, K.T. Aust, G. Palumbo, U. Erb, *MRS Online Proc. Lib. Arch.*, **581**, 461 (1999). DOI: 10.1557/PROC-581-461
- [12] G. Kim, X. Chai, L. Yu, X. Cheng, D.S. Gianola, *Scripta Mater.*, **123**, 113 (2016). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.06.008
- [13] Y. Miyajima, S.Y. Komatsu, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, N. Tsuji, *Phil. Mag.*, **90** (34), 4475 (2010). DOI: 10.1080/14786435.2010.510453
- [14] M. Mito, H. Matsui, T. Yoshida, T. Anami, K. Tsuruta, H. Deguchi, T. Iwamoto, D. Terada, Y. Miyajima, N. Tsuji, *Rev. Sci. Instrum.*, **87** (5), 053905 (2016). DOI: 10.1063/1.4950868
- [15] T.S. Orlova, A.M. Mavlyutov, A.S. Bondarenko, I.A. Kasatkin, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, *Phil. Mag.*, **96** (23), 2429 (2016). DOI: 10.1080/14786435.2016.1204022
- [16] X. Sauvage, F. Cuvilly, A. Russell, K. Edalati, *Mater. Sci. Eng. A*, **798**, 140108 (2020). DOI: 10.1016/j.msea.2020.140108
- [17] T.S. Orlova, D.I. Sadykov, D.V. Danilov, N.A. Enikeev, M.Y. Murashkin, *Mater. Lett.*, **303**, 130490 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130490
- [18] A.S. Karolik, A.A. Luhvich, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **6** (4), 873 (1994). DOI: 10.1088/0953-8984/6/4/007
- [19] T.S. Orlova, N.V. Skiba, A.M. Mavlyutov, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **57** (2), 224 (2018). DOI: 10.1515/rams-2018-0068