

PACS: 62.20.Fe

В.П. Коржов, М.И. Карпов

МНОГОСЛОЙНЫЕ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТЫ. ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

Институт физики твердого тела РАН
ул. Институтская, 2, г. Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия
E-mail: korzhov@issp.ac.ru

Представлены экспериментальные данные, касающиеся изменения твердости HV в процессе прокатки многослойных двухкомпонентных композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti, состоящих из слоев микро- и наноразмерной толщины, и однокомпонентного многослойного материала, состоящего из микроразмерных слоев титана. Для Cu/Nb- и Cu/Fe-композитов после 3-го цикла получены зависимости Холла–Петча с величиной толщины отдельного слоя t в качестве независимого параметра. Зависимости Холла–Петча были получены и для композитов, прошедших 1-й и 2-й технологические циклы, но только после их отжига, при котором снималось упрочнение, возникавшее вследствие наклепа поверхности.

Ключевые слова: слоистые нанокompозиты, зависимость Холла–Петча, фольги, твердость по Виккерсу, прокатка

Интерес к кристаллическим наноструктурным сплавам в последние годы трудно переоценить. Это объясняется тем, что существенное отличие их физических и химических свойств от тех же свойств металлов и сплавов с обычной структурой нередко позволяет получать новые функциональные материалы с неожиданными механическими, магнитными и электрическими свойствами. Так, наноструктурные слоистые композиты Fe/Ag и Fe/Cu, полученные диффузионной сваркой-прессованием и последующей прокаткой при комнатной температуре [1–3], обладали большим магнеторезистивным эффектом, который наблюдался в таких же композитах, но приготовленных более трудоемким и менее производительным методом CVD. Толщина отдельных слоев в них равнялась 20 nm. С использованием CVD также был изготовлен многослойный материал Mo/W с толщиной слоев молибдена и вольфрама, равной 4 nm [4]. Твердость и предел прочности этого материала в 15 раз превышали аналогичные характеристики сплава, состав которого сопоставим с объемным отношением компонентов в композите.

Выражением, отражающим зависимость механических характеристик материала от его структуры, является известная зависимость Холла–Петча,

связывающая напряжение течения σ_t и размер зерна d : $\sigma_t = \sigma_0 + K(1/\sqrt{d})$. Классический механизм, объясняющий ее, основан на возникновении напряжения в голове дислокационного скопления на границе зерна, которое должно инициировать скольжение в соседнем зерне. Было показано [5], что зависимость Холла–Петча выполняется и в деформированном состоянии, если в структуре металла присутствуют эффективные протяженные препятствия для движения дислокаций, например границы дислокационных ячеек или субзерен. Условием для этого является постоянство коэффициента K , т.е. эффективность препятствий для скольжения дислокаций не должна изменяться. Если границы зерен, ячеек или субзерен остаются в процессе испытания единственными или хотя бы основными препятствиями для дислокаций, то выражение Холла–Петча применимо и к пределу прочности, и к твердости металла.

Авторы работы [6] выделяют три интервала размера зерен. На участке монокристалл–зерно размером 1 μm зависимость Холла–Петча выполняется точно, показатель степени $n = -0.5$. На участке от 1 μm до 30 nm зависимость выполняется приближенно: $n \rightarrow 0$. В области очень малых размеров зерна d напряжение течения не растет с уменьшением d ($n \approx 0$) или даже наблюдается его снижение.

В сравнительно недавней работе [7] на основе анализа большого количества литературных данных выделены четыре диапазона размеров зерен с различными механизмами деформации. В диапазоне 500–100 nm деформация происходит так же, как в обычных сплавах с мелкокристаллической структурой. В интервале размеров зерен от 100 до 50 nm дислокации эмиттируются границами и аннигилируют на границах зерен. В диапазоне 50–10 nm основным механизмом деформации является зарождение частичных дислокаций и двойников деформации. При размерах зерен менее 10 nm доминирующим механизмом является зернограничное проскальзывание.

Так обстоит дело в массивных металлах и сплавах.

Известные данные о зависимости предела текучести от толщины слоя противоречивы и носят дискуссионный характер. В работе [8] на основе анализа имевшихся в то время экспериментальных результатов был сделан вывод, что механические свойства растут с уменьшением толщины слоев в соответствии с зависимостью Холла–Петча только до определенного значения, после которого рост свойств может происходить быстрее или медленнее. Критическая толщина слоев могла изменяться в пределах от 70 до 5 nm.

В данной работе плоские слоистые нанокompозиты получали методом прокатки многослойных пакетов [9], который можно причислить к методам интенсивной пластической деформации [10,11]. Если в первом цикле прокатки пакет собирается из фольг двух и более разнородных металлов, во втором цикле – из многослойных фольг, полученных после 1-го цикла, в третьем цикле – из еще более многослойных фольг после 2-го цикла и т.д., то отдельная фольга металла испытывает колоссальную суммарную деформацию. На

практике, чтобы деформировать фольгу толщиной несколько десятых долей миллиметра до толщины 10 и менее нанометров, достаточно трех циклов. Этим способом получали многослойные композитные материалы с наноразмерными слоями ниобия и NbTi-сплава [12,13], меди и ниобия [14] и др.

Если при нагреве собранные в пакет компоненты не проявляли активно-диффузионного взаимодействия, то перед вакуумной прокаткой добавлялась операция диффузионной сварки пакетов при 800–850°C под давлением 12–18 МПа.

Одной из характерных особенностей плоских многослойных композитных материалов с наноразмерными слоями является то, что толщина их отдельных слоев t есть параметр, ответственный за механические свойства материала, так как определяет длину пробега дислокаций. В известном выражении Холла–Петча, которое связывает механические характеристики и структуру, параметром является размер зерна d [5]. В многослойных же материалах с наноразмерными толщинами слоев в качестве параметра может выступать t [8].

В работе [13] зависимости Холла–Петча для твердости по Виккерсу HV, в которых параметром была толщина слоя t , были получены для многослойных наноструктурных композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Nb50Ti (Nb–50 mass% Ti), а также для пределов текучести $\sigma_{0.1}$ и $\sigma_{0.2}$ и предела прочности σ_s при испытаниях на растяжение для композита Nb/Nb31Ti.

Изготовление различного типа многослойных композиционных материалов методом многоразовой пакетной прокатки (чем мы занимаемся уже на протяжении десятка лет) имеет общую задачу получить функциональный материал с присущими ему свойствами, которые должны быть лучше или, во всяком случае, не хуже, чем свойства того же материала, полученного другими, более традиционными для него, методами.

В данной работе представлены экспериментальные данные, касающиеся изменения в основном твердости HV в процессе прокатки многослойных двухкомпонентных композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti, состоящих из слоев микро- и наноразмерной толщины, а также однокомпонентного многослойного материала, состоящего из микроразмерных слоев титана. Результаты устанавливают соответствие или несоответствие полученных зависимостей HV(t) выражению Холла–Петча. Это и является целью настоящего сообщения.

1. Композит Cu/Nb

В 1-м цикле пакет собирали из 20 Cu- и 20 Nb-фольг толщиной 0.3 mm прокатывали до толщины 0.3 mm. На этом этапе толщина слоев равнялась 7.5 μ m. Во 2-м и 3-м циклах пакет собирали из 40 многослойных фольг, полученных в предыдущих циклах. Суммарное количество слоев – 64000. При толщине композита 0.4 mm средняя расчетная толщина слоев меди и ниобия равнялась 6.5 nm. Это хорошо совпадало с толщиной, оцененной по данным электронной микроскопии (рис. 1).

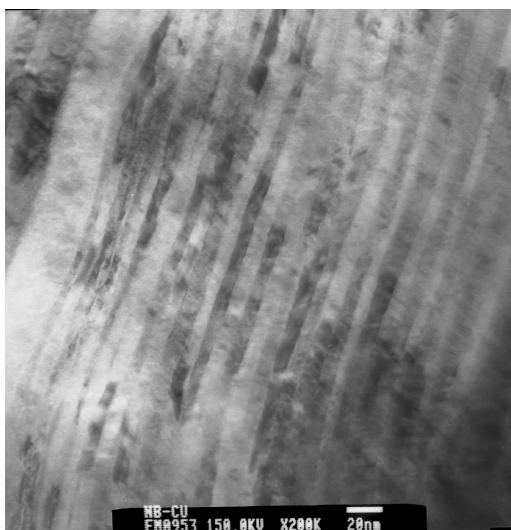


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения композитной Cu/Nb-ленты. Данные просвечивающей электронной микроскопии

На рис. 2 показаны зависимости твердости по Виккерсу HV от $1/t^{0.5}$ для композитов после 2-го и 3-го циклов. Твердость измеряли при нагрузке 5 kg вдавливанием алмазной пирамиды стандартных размеров. Поскольку измерения проводили на достаточно тонких фольгах, существовали вполне реальные опасения, что глубина отпечатка могла оказаться больше толщины фольги. В таких случаях между столиком твердомера и исследуемой фольгой помещали отрезки фольги, аналогичные измеряемой, в количестве, достаточном, чтобы след от отпечатка не просматривался с обратной стороны самого нижнего отрезка фольги.

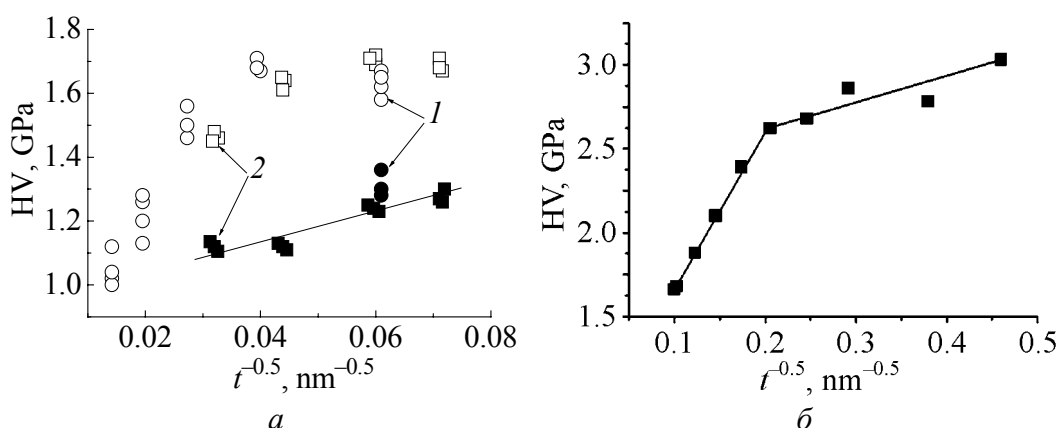


Рис. 2. Зависимости HV от обратной величины квадратного корня из t для композита Cu/Nb после 2-го (а) и 3-го (б) циклов: 1 и 2 – два одинаковых композита, произведенные в различное время; светлые символы – после прокатки при комнатной температуре; темные – после прокатки и отжига: 650°C, 2 h

После 2-го цикла измерения HV поверхности композитов производили непосредственно после прокатки при комнатной температуре и после прокатки и вакуумного отжига при 650°C в течение 2 h. После прокатки по мере уменьшения t твердость повышалась и, достигнув максимального значения, равного ~ 1.7 GPa, незначительно падала (см. измерения для композита 1). Изменения HV от величины t для обоих композитов явно не подчинялись зависимости Холла–Петча. Отжиг уменьшал общий уровень значений твердости примерно в 1.5 раза. Это происходило вследствие снятия упрочнения поверхности композита за счет наклепа при прокатке. Значения твердости, обусловленные только «многослойностью» материала, хорошо укладывались на прямую линию.

После 3-го цикла зависимость Холла–Петча имела два участка с интервалами толщин 100–25 и 25–5 nm, имеющих разные наклоны. Различие констант K в 6 раз означало изменение эффективности межслойных границ как препятствий для скольжения дислокаций. Анализ текстуры в слоях ГЦК-меди и ОЦК-ниобия показал, что при достижении толщины 25 nm формировались текстуры, при которых плоскости и направления скольжения в обоих слоях становились почти параллельными друг другу. Это облегчало передачу скольжения из слоя в слой. Для сравнения отметим, что для композита Nb/Nb50Ti, где оба компонента имеют ОЦК-решетку, текстура в обоих слоях была одинакова и скольжение легко передавалось при всех t . Зависимости Холла–Петча имели только один наклон во всем нанодиапазоне толщин [13].

2. Композит Cu/Fe

Первоначально композит собирали из 23 Cu-фольг и такого же количества Fe-фольг. Во 2-м и 3-м циклах пакеты собирали из 46 многослойных фольг, полученных в предыдущих циклах. После 2-го расчетное количество слоев должно составлять с 2116 толщиной ~ 90 nm, после 3-го – более 97000 с расчетной толщиной ~ 2 nm (при толщине композита 0.18 mm).

Однако данные микроструктурных исследований с помощью растровой электронной микроскопии свидетельствуют о том, что конечная толщина слоев (в композите после 3-го цикла) превышала их расчетную толщину t (рис. 3). Это можно объяснить тем, что при используемых режимах получения композитов в 3-м цикле в процессе диффузионной сварки и прокатки происходило частичное слияние слоев.

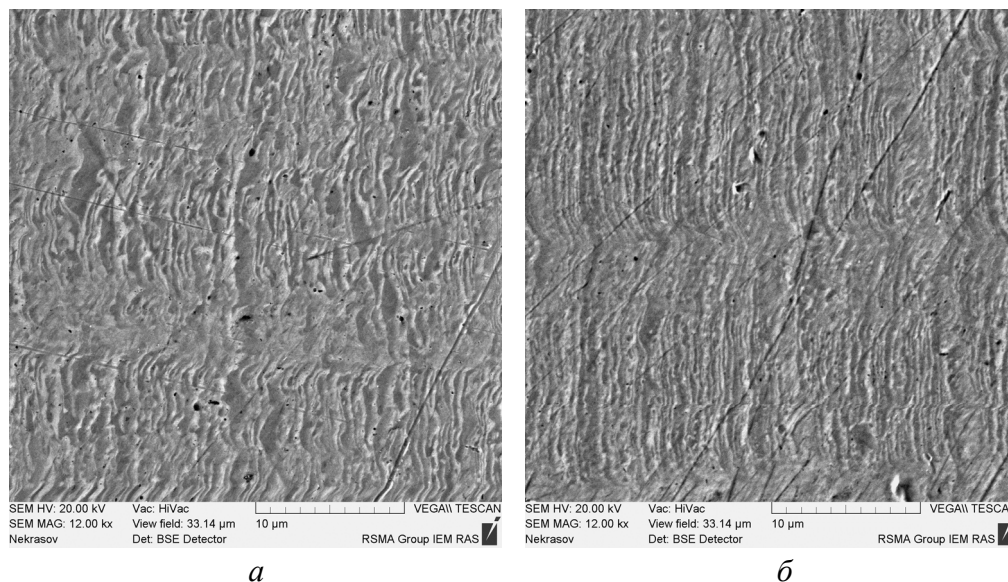


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения композитов Cu/Fe вдоль направления прокатки после 2-го (а) и 3-го (б) циклов

На рис. 4 и 5 представлены зависимости твердости по Виккерсу HV для композитов в состоянии после прокатки при комнатной температуре (а) и после прокатки и отжига (б). Отжиг, как и в случае композитов Cu/Nb, проводили для исключения твердости, обусловленной наклепом поверхности. Конструкция композитов Cu/Fe была такова, что с одной стороны была фольга меди, с другой – фольга железа. Поэтому твердость измеряли на обеих поверхностях. Более высокие значения HV со стороны Fe, чем со стороны Cu, наблюдались только для первых трех толщин композита после 1-го цикла, да и то только в состоянии после прокатки (рис. 4,а). Во всех последующих случаях твердости, измеренные со стороны меди и железа с учетом разброса значений, не отличались друг от друга.

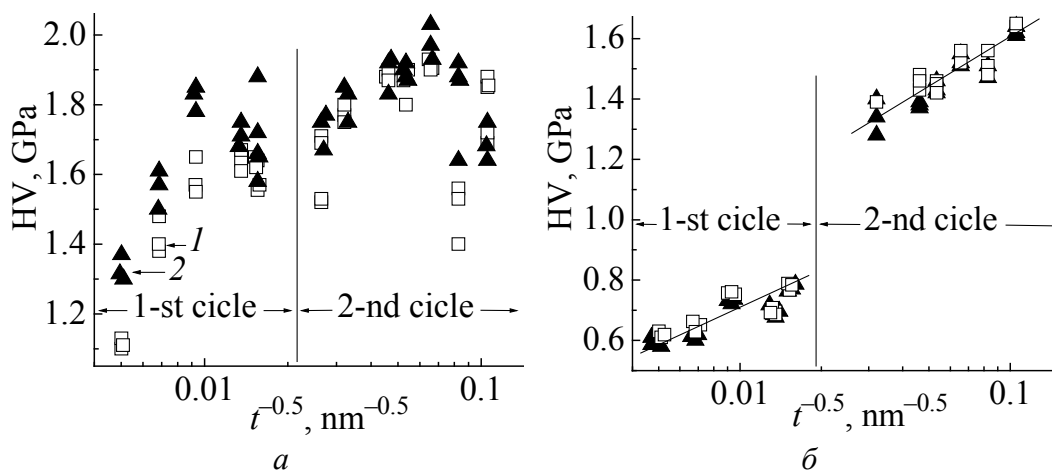


Рис. 4. Зависимость твердости по Виккерсу от $t^{-0.5}$ для композита Cu/Fe после 1-го (интервал изменения t от 40 до 4.1 μm) и 2-го (интервал изменения t от 1.4 μm до 90 nm) циклов в состоянии после прокатки (а) и после прокатки и отжига: 650°C, 2 h (б): 1 и 2 – измерения HV поверхности композита со стороны меди и железа соответственно

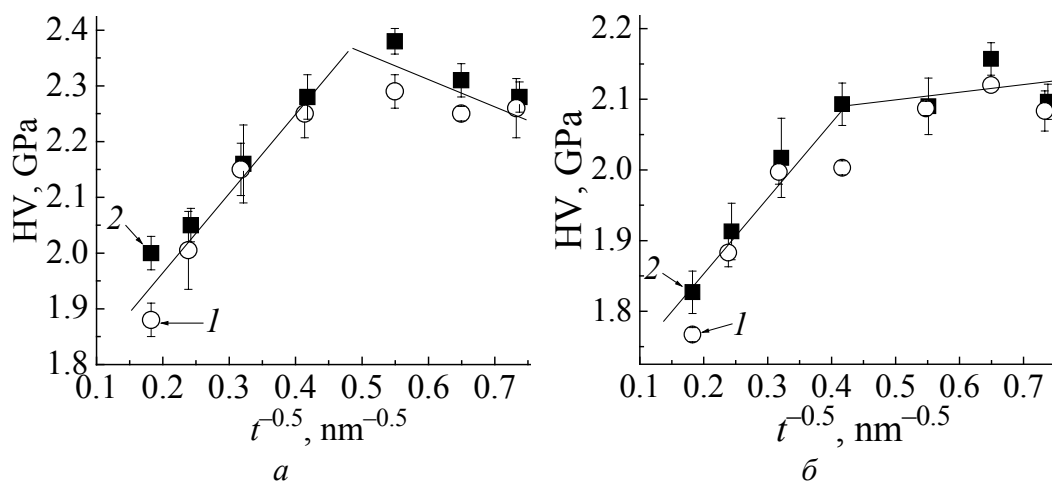


Рис. 5. Зависимость твердости по Виккерсу от $t^{-0.5}$ для композита Cu/Fe после 3-го цикла (интервал изменения t от 30 до 1.8 nm) в состоянии после прокатки (а) и после прокатки и отжига: 600°C, 1 h (б): 1 и 2 – измерения HV поверхности композита со стороны меди и железа соответственно

Зависимости $HV(t^{-0.5})$ после прокатки имели явно экстремальный характер. После 3-го цикла (рис. 5,а) значения твердости достаточно хорошо укладывались на прямые линии, вторая из которых имела отрицательный наклон, демонстрируя «анти Холл–Петч». После отжигов все $HV(t^{-0.5})$ имели вид зависимости Холла–Петча. Причем $HV(t^{-0.5})$ для композита после 3-го цикла (рис. 5,б) имела преломляющийся характер, что соответствует композитам, состоящим из металлов с различными кристаллическими решетками. В данном случае это α -Fe, имеющее ОЦК-решетку, и ГЦК-Cu.

Здесь нужно отметить, что представленные экспериментальные данные получены без учета предполагаемого слияния слоев. Однако они соответствуют теоретическим представлениям рассматриваемого вопроса. Такое обстоятельство дает повод предполагать, что периодичность слоистой наноструктуры в композите, закладываемая при сборке пакета в 3-м цикле, сохраняется. Это может выражаться в концентрационном различии слоев и в когерентных границах между ними, не разрешаемых электронной микроскопией.

Предел прочности при комнатной температуре определяли при испытаниях на растяжение и на изгиб на образцах, вырезанных вдоль направления прокатки (рис. 6). Следует обратить внимание, во-первых, на то, что даже после отжига композит, составленный из пластичных металлов, после 2-го цикла имел достаточно высокие значения прочности при растяжении, равные 530–540 МПа. При этих значениях относительное удлинение равнялось 10%. Во-вторых, предел прочности при изгибе измеряли при двух ориентациях направления приложения нагрузки – перпендикулярно и параллельно плоскости прокатки композита (см. обозначения 1 и 2 на рис. 6,б). Казалось бы, величина прочности должна быть различной. Однако, как показали испытания, прочность не зависела от направления приложения нагрузки.

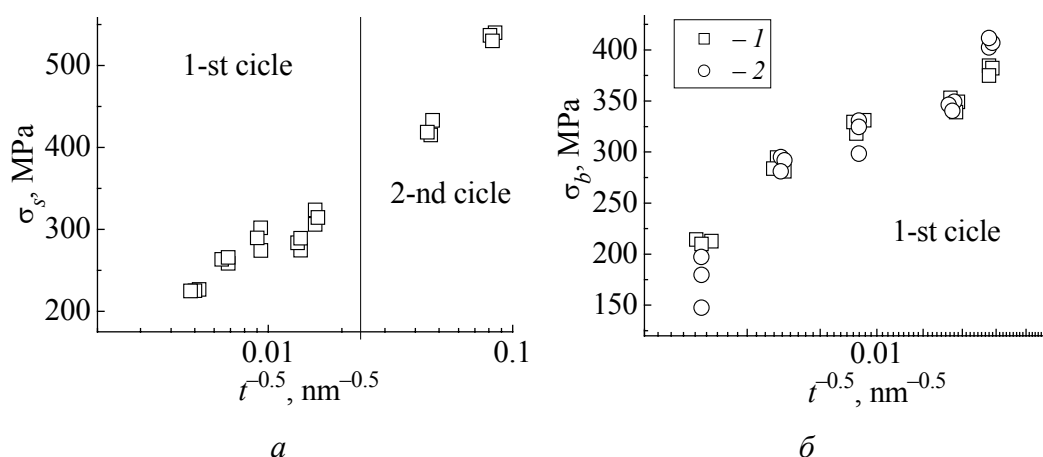


Рис. 6. Зависимости от $t^{-0.5}$ предела прочности при растяжении Cu/Fe-композита после 1-го и 2-го циклов (а) и предела прочности при изгибе после 1-го цикла (б)

3. Композит Nb/Ti

Микроструктурный композит получали прокаткой пакета, собранного из чередующихся 26 Nb- и 25 Ti-фольг толщиной 0.15 mm. После 1-го цикла при толщине композита 0.2 mm расчетная толщина слоев $t = 4.4 \mu\text{m}$.

Зависимости твердости от обратной величины квадратного корня из t для композита в состояниях после прокатки и после прокатки и отжига имели тот же характер, что и для композитов Cu/Nb и Cu/Fe (рис. 7). Предполагается, что для композита Nb/Ti различие кристаллических решеток компонентов, из которых состоит композит, начинает проявляться уже после 1-го этапа прокатки (см. $HV(t^{-0.5})$ для композита после прокатки и отжига).

4. Композит Ti/Ti

Композит, состоящий из слоев титана микроразмерной толщины, получался диффузионной сваркой под давлением и последующей прокаткой сначала в вакууме, а потом при комнатной температуре и содержал 120 Ti-слоев. При толщине композитной ленты 0.26 mm толщина отдельного слоя составляла 2.2 μm . Твердость в интервале t от 16 до 2.2 μm повышалась с 2.9 до 3.4 GPa (рис. 8) при сохранении достаточной пластичности.

Выводы

1. Методами диффузионной сварки и прокатки многослойных пакетов получены микро- и наноструктурные композиты Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti, а также однокомпонентный многослойный микроструктурный композит из титана. Исследованы зависимости твердости по Виккерсу HV от обратной величины квадратного корня из t (t – средняя расчетная толщина слоев в композите). Показано, что зависимости $HV(t^{-0.5})$ для композитов Cu/Nb и Cu/Fe

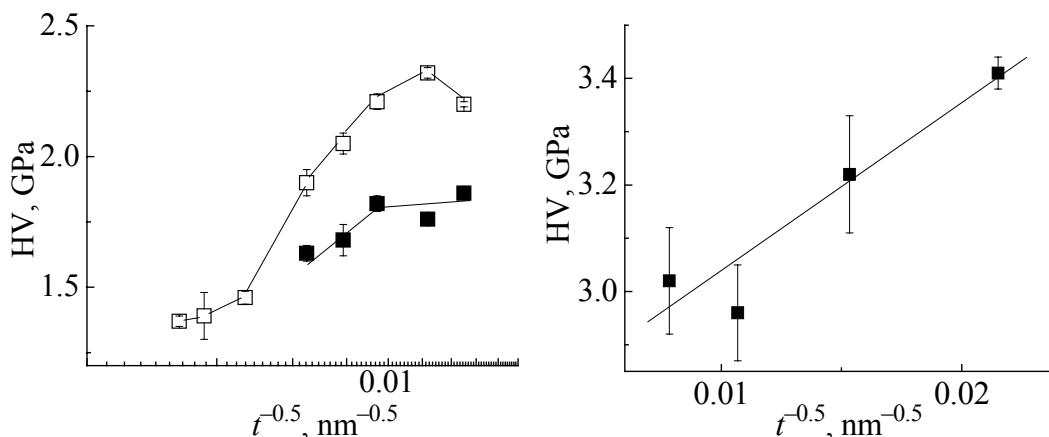


Рис. 7. Зависимость HV от $t^{-0.5}$ для композита Nb/Ti после 1-го цикла (интервал t от 93 до 4.4 μm) после прокатки (—□—) и после прокатки и отжига: 650°C, 2 h (—■—)

Рис. 8. Зависимость HV от $t^{-0.5}$ для однокомпонентного композита из Ti после 1-го цикла (интервал t от 16 до 2.2 μm) после прокатки при комнатной температуре

после 3-го цикла удовлетворяют соотношению Холла–Петча. Причем они имеют два нанодиапазона толщин с различными наклонами зависимостей $HV(t^{-0.5})$. Кроме того, $HV(t^{-0.5})$ для композитов Cu/Nb, Cu/Fe и Nb/Ti описывались выражением Холла–Петча и на стадии 1-го и 2-го циклов, но только после отжига, в результате которых снимался наклеп поверхности.

2. Из испытаний композита Cu/Nb на растяжение и изгиб рассчитаны значения пределов прочности σ_s и σ_b соответственно. После 2-го цикла предел прочности σ_s достигал 540 МПа при относительном удлинении, равном 10%, а σ_b не зависел от того, как прилагалась нагрузка (параллельно или перпендикулярно плоскости прокатки) к образцу.

3. Многослойный композит из титана обладал достаточно высокой твердостью ~ 3 ГПа.

1. P.H. Shingu, K. Yasuna, K.N. Ishihara, A. Otsuki, M. Tarauchi, Mater. Sci. Forum **35**, 235 (1996).
2. K. Yasuna, M. Tarauchi, A. Otsuki, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, J. Appl. Phys. **82**, 2435 (1997).
3. B. Huang, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, J. Mat. Sci. Lett. **19**, 1763 (2000).
4. D.P. Adams, M. Vill, J. Bilello, S.M. Yalisove, J. Appl. Phys. **17**, 1015 (1993).
5. В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов, Физические основы прочности тугоплавких металлов, Нукова думка, Киев (1975).
6. P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman, Acta Mater. **45**, 4019 (1997).
7. Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A409**, 234 (2005).
8. G.S. Was, T. Foecke, Thin Solid Films **286**, No 1–2, 1 (1996).
9. М.И. Карпов, В.И. Внуков, К.Г. Волков, Н.В. Медведь, И.И. Ходос, Г.Е. Абросимова, Материаловедение № 1, 48 (2004).
10. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
11. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы (получение, структура и свойства), ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
12. М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, В.Н. Зверев, IV Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 19–21 октября 2009 г., Сб. материалов в 3-х кн., Кн. 3 «Обработка материалов давлением. Пленарные доклады», С.А. Астапчик (ред.), ФТИ НАН Беларуси, Минск (2009), с. 65–70.
13. М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, И.С. Терехова, Г.Е. Абросимова, И.И. Ходос, Деформация и разрушение материалов № 6, 18 (2008).
14. М.И. Карпов, В.И. Внуков, Б.А. Гнесин, Г.Е. Абросимова, Л.А. Фролова, И.С. Терехова, В.П. Коржов, И.И. Ходос, Деформация и разрушение материалов № 11, 2 (2007).

В.П. Коржов, М.І. Карпов

БАГАТОШАРОВІ ОДНО- І ДВОКОМПОНЕНТНІ МЕТАЛЕВІ МІКРО- І НАНОКОМПЗИТИ. ЇХ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА

Представлено експериментальні дані, які стосуються зміни в основному твердості HV в процесі прокатки багатошарових двокомпонентних композитів Cu/Nb, Cu/Fe і Nb/Ti, які складаються з шарів мікро- і нанорозмірної товщини, та однокомпонентного багатошарового матеріалу, який складається з мікророзмірних шарів титану. Для Cu/Nb- і Cu/Fe-композитів після 3-го циклу отримано залежності Холла–Петча з величиною товщини окремого шару t в якості незалежного параметру. Залежності Холла–Петча було отримано і для композитів, які пройшли 1-й і 2-й технологічні цикли, але тільки після їх відпалу, при якому знімалося зміцнення, яке виникало внаслідок наклепу поверхні.

Ключові слова: шаруваті наноккомпозити, залежність Холла–Петча, фольги, твердість по Віккерсу, прокатка

V.P. Korzhov, M.I. Karpov

MULTI-LAYER SINGLE- AND TWO-COMPONENT METALLIC MICRO- AND NANOCOMPOSITES. MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE

The experimental data concerning mainly the change of HV hardness in the course of rolling of multi-layer two-component Cu/Nb, Cu/Fe and Nb/Ti composites consisting of layers of micro- and nanoscale thickness, and single-component multi-layer material consisting of micro-scale titanium layers are presented. Hall–Patch dependences have been obtained for Cu/Nb and Cu/Fe composites after the third cycle with the value of a single layer thickness used as an independent parameter. Hall–Patch dependences have been also obtained for the composites passed the first and the second technological cycle but only after the anneal in order to relieve the strengthening caused by the surface cold-hardening.

Keywords: layered nanocomposites, Hall–Patch relationship, foils, Vickers hardness, rolling

Fig. 1. The microstructure of the cross-section of composite Cu/Nb tape. The data of transmission electron microscopy

Fig. 2. HV vs inverse square root of t for Cu/Nb composite after the second (a) and the third (b) cycle: 1 and 2 – two the same composites made at different time; clear symbols – after the rolling at room temperature; dark symbols – after the rolling and annealing at 650°C for 2 h

Fig. 3. The microstructure of the cross-section of Cu/Fe composite along the rolling direction after the second (a) and the third (b) cycle

Fig. 4. HV vs $t^{-0.5}$ for Cu/Fe composite after the first cycle (t varies in the range from 40 to 4.1 μm) and after the second cycle (the range varies from 1.4 μm to 90 nm): a – after

the rolling, $\bar{\sigma}$ – after the rolling and annealing at 650°C for 2 h. 1 and 2 – HV measurements of composite surface on the copper and iron side, correspondingly

Fig. 5. HV vs $t^{-0.5}$ for Cu/Fe composite after the third cycle (t varies in the range of 30–1.8 nm): a – after the rolling, $\bar{\sigma}$ – after the rolling and annealing at 650°C for 1 h. 1 and 2 – HV measurements of composite surface on the copper and iron side, correspondingly

Fig. 6. Tensile strength (a) and bending strength ($\bar{\sigma}$) vs $t^{-0.5}$ for Cu/Fe composite after the first cycle

Fig. 7. HV vs $t^{-0.5}$ for Nb/Ti composite after the first cycle (t varies in the range from 93 to 4.4 μm): \square – after the rolling, \blacksquare – after the rolling and annealing at 650°C for 2 h

Fig. 8. HV vs $t^{-0.5}$ for single-component Ti composite after the first cycle (t varies in the range from 16 to 2.2 μm) after the rolling at room temperature