

PACS: 62.25.-g, 62.20.F

В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.Ю. Дмитренко, Ю.И. Непочатых,
А.Н. Черкасов

ВОЛОКНИСТЫЕ Cu–Fe-КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПАКЕТНОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИИ: СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: dmitrenko_v@ukr.net

Статья поступила в редакцию 26 июня 2010 года

Исследованы структура, механические и резистивные свойства волокнистых Cu–Fe-композиов, в которых диаметр железных волокон d варьировался в широких пределах, включая субмикронную область $d \sim 10$ нм. Показано, что зависимости предела прочности и твердости композиов от величины d удовлетворительно описываются соотношениями Холла–Петча (ХП). Обнаружено отклонение от правила смесей для удельного электрического сопротивления композиов в наноразмерной области значений d .

Ключевые слова: волокнистый композит, наноструктура, механические свойства, резистивные свойства

Введение

В настоящее время актуальна проблема получения нанокристаллических материалов, обладающих уникальными свойствами. Спектр их применения в различных областях техники очень широк [1–3]. Для формирования наноструктуры используются различные технологии, из которых можно выделить четыре основных [1,2,4]: компактирование нанопорошков, осаждение на подложку, кристаллизация из аморфной фазы, интенсивная пластическая деформация (ИПД). Методы ИПД, к которым относится и используемая в данной работе пакетная гидроэкструзия [5,6], позволяют получать массивные нанокристаллические образцы с практически беспористой структурой.

Эволюция микроструктуры и свойства чистых металлов, подвергнутых ИПД, изучены достаточно хорошо. В меньшей степени это касается многофазных систем, в частности композиов, хотя именно они имеют наибольший потенциал практического применения. Ранее нами показано, что метод пакетной гидроэкструзии может быть успешно использован для получения ферромагнитных Cu–Fe-композиов с регулярной структурой магнитной подсистемы.

мы, и изучены их магнитные свойства при варьировании размера железных волокон в области $3 \text{ nm} \leq d \leq 2 \text{ mm}$ [7]. Целью настоящей работы является исследование структуры, резистивных и механических свойств волокнистых Cu–Fe-композитов в зависимости от размера железных волокон.

Эксперимент

Технология получения волокнистых Cu–Fe-композитов подробно изложена в работе [8]. Методом последовательной сборки изготовлены композиты с числом волокон $n = 1$ (биметалл), 211 , 211^2 , 211^3 , $85 \cdot 211^3$. На каждом этапе их изготовления исходная заготовка или соответствующая сборка из стренд подвергались четырехкратной гидроэкструзии с последующим многократным волочением до различных конечных диаметров композитных проволок D . Полученные образцы имели различное число волокон, диаметр которых варьировался в широких пределах и рассчитывался с использованием выражения

$$d = D(K/n)^{1/2}, \quad (1)$$

где K – коэффициент объемного содержания железа.

Исследовали образцы, находящиеся как в деформированном, так и отожженном состояниях. Отжиг проводили в вакууме при температуре 550°C в течение 1 h.

Металлографические и рентгеновские исследования выполняли с помощью микроскопа Neophot-2 и дифрактометра ДРОН–3М. Испытание на твердость проводили методом Виккерса при нагрузке 200 g; относительная ошибка измерений – не более 5%. Предел прочности при растяжении образцов диаметром 0.21 mm и длиной 200 mm определяли с использованием разрывной машины ZM-20.

Удельное электрическое сопротивление композитов измеряли по стандартной четырехзондовой методике. Расстояние между токовыми контактами существенно превышало расстояние между потенциальными контактами. В этом случае обеспечивалось условие, при котором эквипотенциальные поверхности в области потенциальных контактов были практически плоскими и перпендикулярными оси образцов.

Экспериментальные результаты

Структура композитов

1. Структура композита в поперечном сечении образца диаметром $D = 3 \text{ mm}$ с числом волокон $n = 211$ представлена на рис. 1,а. Волокна железа упорядоченно расположены в медной матрице. Поскольку гидроэкструзии подвергалась сборка из плотноупакованных биметаллических заготовок, железные сердечники в которых имели круглое поперечное сечение, можно было ожидать, что после процессов деформации они примут форму шестиугольников. Однако, как следует из рис. 1,а,б, форма сечений волокон не является

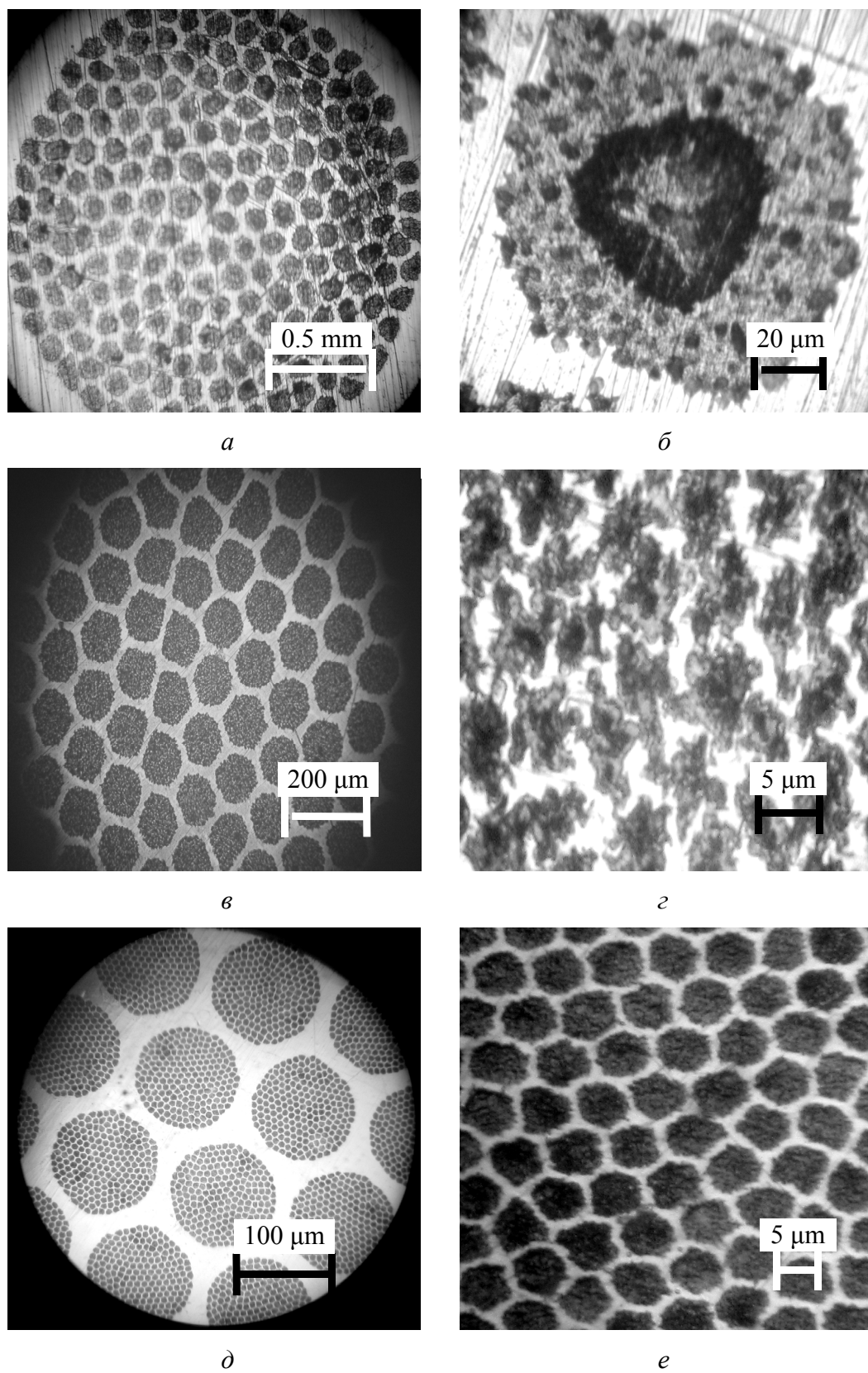


Рис. 1. Структура Cu–Fe-композитов с различным числом волокон: *a, б* – $n = 211$; *в, г* – 211^2 ; *д, е* – 211^3

ни круглой, ни шестиугольной. Обусловлено это значительным различием модулей сдвига меди и железа: $G_{Cu} \approx 48$ GPa, $G_{Fe} \approx 85$ GPa, а также наличием воздушных промежутков между биметаллическими заготовками в исходной сборке.

Из рис. 1,б видно, что волокна существенно неоднородны – имеются три четко выраженные зоны. Ранее [8] нами было установлено, что они различаются величиной микротвердости H_{μ} и, возможно, размером зерен.

2. На каждом последующем этапе гидроэкструзии структура композитов становится более сложной. В поперечном сечении композита с $n = 211^2$ (его фрагмент приведен на рис. 1,в) наблюдаются 211 структурных элементов (стренд), каждый из которых содержит 211 волокон. Как и на рис. 1,а, стренды упорядоченно расположены в медной матрице, однако содержат волокна, форма поперечного сечения которых существенно изменилась (рис. 1,з). Она очень далека от «правильной», а расположение волокон заметно отличается от регулярного. Причины этого заложены еще на предыдущем этапе изготовления композитов. Во-первых, при $n = 211$ (рис. 1,б) волокна не обладают правильной цилиндрической формой. Поэтому при последующей гидроэкструзии набора 211 стренд неоднородности внешней оболочки волокон приводят к их разрушению. Немалую роль при этом играет и различие модулей сдвига меди и железа. Во-вторых, волокна неоднородны и отличаются по величине микротвердости в различных радиальных зонах [8], что также способствует их разрушению. Следовательно, говорить о волокнах при $n \geq 211^2$ можно лишь условно.

3. На рис. 1,д приведен фрагмент сечения композита с числом волокон $n = 211^3$. Каждая из структурных единиц, наблюдаемых на рисунке, содержит 211² стренд (рис. 1,е). Структура этих стренд, содержащих 211² волокон, не может быть исследована методом оптической микроскопии. Обусловлено это тем, что в отличие от стренд, изображенных на рис. 1,з, при $n = 211^3$ и $D = 3$ mm расчетный диаметр волокон становится сравним с длиной волны света (таблица). Тем не менее следует ожидать, что при переходе в субмикронную область значений d происходят разрыв волокон и их фрагментация [9].

Таблица

Параметры исследуемых композитов

| | | | | | |
|----------------------------|---------------------------|--------|------------------|------------------|---------------------|
| Количество волокон | 1 | 211 | 211 ² | 211 ³ | 85·211 ³ |
| Объемное содержание железа | 0.58 | 0.39 | 0.27 | 0.18 | 0.13 |
| Диаметр образца, mm | Расчетный диаметр волокон | | | | |
| 3 | 2.28 mm | 130 μm | 7.4 μm | 0.42 μm | 38 nm |
| 0.21 | 160 μm | 9 μm | 0.52 μm | 29 nm | 2.7 nm |

4. Как показали рентгеноструктурные исследования, в процессе гидроэкструзии и волочения в железной компоненте композитов формируется аксиальная текстура $\langle 110 \rangle$, сохраняющаяся при искажении формы волокон и их фрагментации.

ции. Ось второго порядка железа становится параллельной оси проволоки. Подобная текстура характерна для железных и стальных проволок, полученных вольчением [10]. В процессе изготовления композитов в медной матрице также возникает текстура, имеющая преимущественное направление $\langle 111 \rangle$.

Механические свойства композитов

1. Проблема прочности материалов – одна из важнейших в физике твердого тела. Большое число работ было посвящено выяснению применимости эмпирических соотношений ХП (см. обзоры [11–13]), связывающих предел текучести σ_y и твердость H для поликристаллических материалов с величиной зерна d_g :

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d_g^{-1/2}, \quad H = H_0 + K_{HP} d_g^{-1/2}, \quad (2)$$

где K_y и K_{HP} – коэффициенты ХП; σ_0 и H_0 – константы, ассоциирующиеся с величинами соответственно σ_y и H для монокристалла.

Расчет [12], выполненный для мелкозернистых однофазных структур, показал, что существует критическое значение d_g , лежащее в субмикронной области, при котором потеря пластической устойчивости и разрушение материала наступают уже на пределе текучести, т.е. когда предел прочности $\sigma_b \approx \sigma_y$. В обзоре [11] приведены зависимости $H(d_g)$ для железа и меди. Установлено, что в случае железа в интервале $6 \text{ nm} \leq d_g \leq 200 \text{ nm}$ эта зависимость хорошо описывается вторым соотношением в (2), а при $d_g \leq 6 \text{ nm}$ наблюдается незначительное разупрочнение. В меди с уменьшением d_g замечен слабый рост величины H до значений $d_g \approx 7 \text{ nm}$, а с дальнейшим уменьшением d_g происходит снижение твердости. Зависимость $\sigma_y(d_g)$ носит аналогичный характер. В интервале $35 \text{ nm} \leq d_g \leq 160 \text{ nm}$ она хорошо описывается законом ХП, при $d_g \approx 25 \text{ nm}$ величина σ_y достигает максимума, а затем наблюдается разупрочнение [12]. Естественно предположить, что, как и в чистых металлах, прочность исследуемых композитов в субмикронной области d_g и d можно описать соотношением ХП.

2. На рис. 2 приведены зависимости $\sigma_b(K)$, где K – объемное содержание железа. Измерения проводили на образцах диаметром 0.21 mm с различным числом (диаметром) волокон (таблица). Эти зависимости носят немонотонный характер. С уменьшением величин K и d можно выделить три характерных области: $d \geq 10 \text{ }\mu\text{m}$, в которой величина σ_b значительно падает; $d \approx 30\text{--}520 \text{ nm}$, где предел прочности возрастает; $d \leq 30 \text{ nm}$, в которой вновь наблюдается разупрочнение композита.

В области микронных значений d полученные зависимости хорошо описываются в соответствии с правилом смесей при условии равных деформаций. С уменьшением d (величина $K \leq 0.4$) правило смесей нарушается – предел прочности композитов существенно возрастает. Можно предположить, что наблюдаемое отклонение от правила смесей обусловлено действием механизмов упрочнения композитов, которые описываются уравнением ХП.

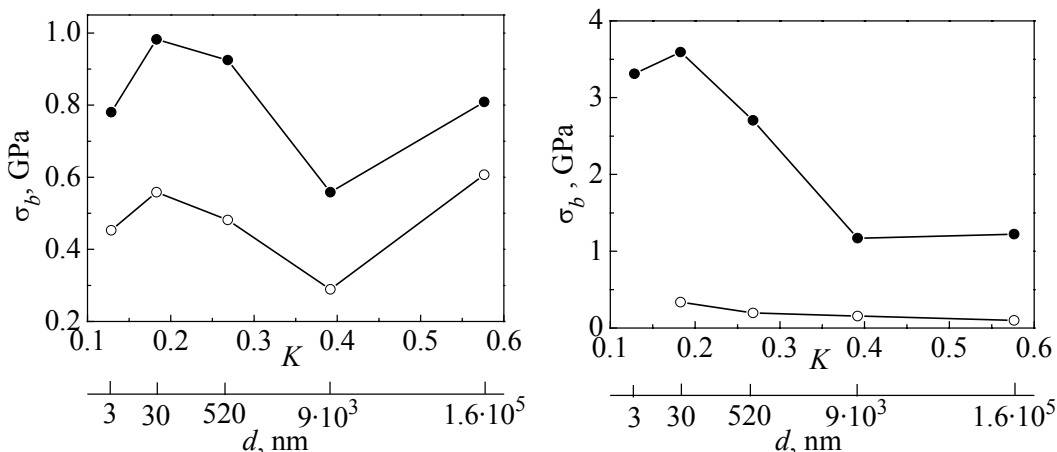


Рис. 2. Зависимости предела прочности деформированных (●) и отожженных (○) образцов композитов от объемного содержания железа и размера волокон

Рис. 3. Зависимости предела прочности медной $\overline{\sigma_b^{Cu}}$ (○) и железной σ_b^{Fe} (●) компонент от объемного содержания железа и размера волокон (расчет)

Поскольку осуществить непосредственные механические испытания структурных составляющих нанометрических размеров невозможно, информацию о свойствах компонентов волокнистых композиционных материалов извлекали из результатов механических испытаний нанокompозита в целом с привлечением правила смеси [6]. В предположении, что прочность нанокристаллической меди описывается соотношением ХП, используя ее значения, взятые из работы [14], и анализируя структуру образцов, можно получить зависимость расчетной прочности медной матрицы от размерного фактора Δ_i :

$$\sigma_{b_i} = 220 + 2051\Delta_i^{1/2}, \quad (3)$$

где Δ_i – толщина медной прослойки в композите. Усредненная прочность матрицы рассчитывалась по формуле

$$\overline{\sigma_b^{Cu}} = \sum_{i=1}^m K_i \sigma_{b_i}, \quad (4)$$

где K_i – объемная доля меди в i -й прослойке, σ_{b_i} определяется соотношением (3).

Зависимости предела прочности армирующих волокон и медной матрицы от размерного фактора приведены на рис. 3. Расчет основан на использовании модифицированного правила смеси [6]:

$$\sigma_b = \sigma_b^{Fe} K + \overline{\sigma_b^{Cu}} (1 - K), \quad (5)$$

где σ_b^{Fe} – предел прочности волокон железа.

Проанализируем характер полученных зависимостей. В первую очередь следует выделить участки, соответствующие $d \approx 9-160 \mu\text{m}$, где величины σ_b^{Fe} , $\overline{\sigma_b^{Cu}}$ практически не меняются. Как известно, прочностные характери-

стики объемных материалов во многом определяются размерами зерен. Вследствие особенностей технологии изготовления композитов при достаточно больших d величина зерен железа и меди изменялась незначительно. Как следствие, так же изменяются и значения $\overline{\sigma_b^{Fe}}$ и $\overline{\sigma_b^{Cu}}$.

В интервале значений d от 9 μm до 30 nm предел прочности железной компоненты композитов возрастает в соответствии с соотношением ХП. В этой области d величина $\overline{\sigma_b^{Fe}}$ во много раз превышает предел прочности крупнозернистого железа.

При $d \leq 30 \text{ nm}$ наблюдается падение $\overline{\sigma_b^{Fe}}$. Отклонение от закона ХП обусловлено процессами, протекающими в границах зерен, и механизмом зернограничного проскальзывания, отличными от таковых в макро- и микро-размерных состояниях [3,11,12].

В отличие от зависимости $\overline{\sigma_b^{Fe}}(d)$ величина $\overline{\sigma_b^{Cu}}$ с уменьшением K и d является монотонно возрастающей. Обусловлено это тем, что по мере роста числа волокон увеличивается и число медных прослоек со все меньшими значениями их толщины ($\Delta_i = 30 \text{ nm} - 200 \mu\text{m}$), что приводит к росту величины $\overline{\sigma_b^{Cu}}$ в соответствии с (3) и (4). При этом согласно расчетам в исследуемых композитах размер зерен меди превышает критический (7–20 nm), при котором наблюдается нарушение закона ХП [11].

3. На рис. 4 приведены зависимости твердости по Виккерсу H_V композитов от K и d . Видно, что они качественно подобны зависимостям предела прочности, приведенным на рис. 2. Вместе с тем прирост H_V при переходе в субмикронную область d заметно меньше, чем для σ_b . Обусловлено это следующим. Величина H_V при $d \approx 160 \mu\text{m}$ (биметалл) определяется в основном твердостью железа. При меньших размерах волокон (других типоразмерах композита) размер отпечатка индентора существенно превышает d , и H_V является уже некоторой средней интегральной величиной, определяемой железными волокнами и медной матрицей. Поэтому рост величины H_V с уменьшением d относительно невелик вследствие увеличения вклада более мягкой медной компоненты композита.

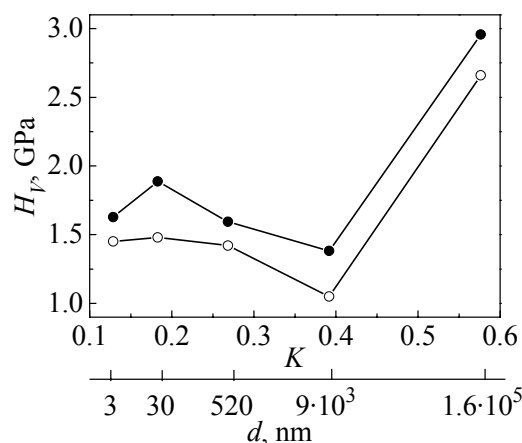


Рис. 4. Зависимости твердости деформированных (●) и отожженных (○) образцов композитов от объемного содержания железа и размера волокон ($D = 0.21 \text{ mm}$, поперечное сечение)

Отжиг приводит к уменьшению значений σ_b и H_V , не изменяя характер зависимостей (рис. 2, 4). Это обусловлено ростом величины зерен меди и железа, так как температура отжига выше температуры рекристаллизации компонент композита.

Отжиг приводит к уменьшению значений σ_b и H_V , не изменяя характер зависимостей (рис. 2, 4). Это обусловлено ростом величины зерен меди и железа, так как температура отжига выше температуры рекристаллизации компонент композита.

Резистивные свойства композитов

Известно, что в мелкозернистых материалах, в особенности при переходе в область наноразмеров, существенно возрастает роль рассеяния свободных носителей на дефектах решетки и межзеренных границах [1–3]. Это приводит к повышению удельного электрического сопротивления.

На рис. 5 показана зависимость удельного электросопротивления Cu–Fe-композитов от объемного содержания железа. Измерения проводили на образцах диаметром 3 mm с различным числом волокон (см. таблицу). Экспериментальные точки хорошо согласуются с зависимостью, полученной в соответствии с правилом смесей при параллельном соединении медной и железной компонент композита:

$$\rho = \frac{\rho_{Fe}\rho_{Cu}}{\rho_{Fe}(1-K) + \rho_{Cu}K}, \quad (6)$$

где ρ , ρ_{Fe} , ρ_{Cu} – удельное электрическое сопротивление соответственно композита, железа и меди. При дальнейшем уменьшении величины d наблюдается отклонение от правила смесей, и удельное электрическое сопротивление композитов заметно возрастает по сравнению с расчетным (рис. 6).

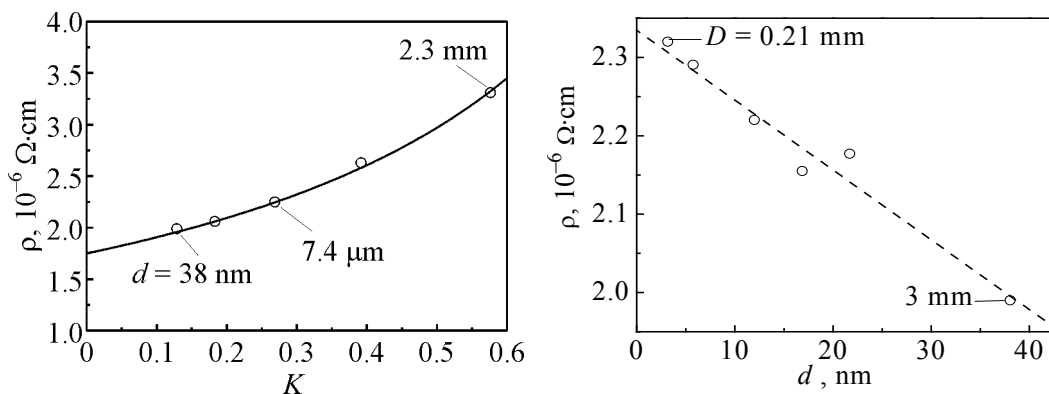


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления композитов ($D = 3\text{mm}$) от объемного содержания железа: \circ – эксперимент, — — расчет

Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления композита с $n = 85 \cdot 211^3$ от диаметра волокон ($K = 0.13$)

В наноструктурной меди при $d_g \approx 7 \text{ nm}$ ρ повышается на порядок в сравнении с крупнозернистой и составляет $10\text{--}30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [2,3]. Рост электрического сопротивления исследуемых композитов при переходе в область нанометровых значений d (рис. 6) определяется уменьшением структурных элементов. При изготовлении композитов проводили неоднократные технологические отжиги, поэтому размер зерен меди определяется величиной деформации на последнем этапе волочения. Так как эта величина мала ($e = 1.7$), то не столь значительным будет и уменьшение размеров зерен меди, а следовательно, и рост электрического сопротивления медной матрицы. В железных волокнах

увеличение размера зерен ограничено их диаметром. Поскольку сопротивление железных волокон в композите шунтируется медной матрицей, наблюдаемый рост величины ρ композитов относительно невелик.

Выводы

Установлено, что в субмикронной области значений зерен твердость и предел прочности Cu–Fe-композитов удовлетворительно описываются в рамках закона ХП, если в качестве характеристического размера взять диаметр железных волокон.

Полученные волокнистые Cu–Fe-композиты характеризуются удельным электрическим сопротивлением, близким к сопротивлению чистой меди, и повышенными прочностными характеристиками.

1. С.В. Шевченко, Н.Н. Стеценко, Успехи физики металлов **5**, 219 (2004).
2. А.И. Гусев, УФН **168**, 55 (1998).
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **88**, № 1, 50 (2000); **89**, № 1, 91 (2000).
4. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы, Москва, ИКЦ Академкнига (2007).
5. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
6. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская, Гидропрессование волокнистых композиционных материалов, Наукова думка, Киев (2009).
7. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.Ю. Дмитренко, Ю.И. Непочатых, В.З. Спусканюк, А.Н. Черкасов, Б.А. Шевченко, ЖТФ **79**, № 12, 68 (2009).
8. А.Н. Черкасов, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, В.Ю. Дмитренко, Б.А. Шевченко, ФММ **104**, 144 (2007).
9. X. Sauvage, F. Wetsher, P. Pareige, Acta Met. **53**, 2127 (2005).
10. Н.Ю. Золотаревский, Е.В. Нестерова, В.В. Рыбкин, Ю.Ф. Титовец, ФММ **99**, № 1, 80 (2005).
11. В.А. Поздняков, ФММ **96**, № 1, 114 (2003).
12. Г.А. Малыгин, ФТТ **49**, 961 (2007).
13. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, УФН **179**, 337 (2009).
14. Н.И. Носкова, А.В. Корзников, С.Р. Идрисова, ФММ **89**, № 4, 103 (2000).

В.О. Білошенко, В.М. Варюхін, В.Ю. Дмитренко, Ю.І. Непочатих, А.М. Черкасов

ВОЛОКНИСТІ Cu-Fe-КОМПОЗИТИ, ОТРИМАНІ МЕТОДОМ ПАКЕТНОЇ ГІДРОЕКСТРУЗІЇ: СТРУКТУРА, МЕХАНІЧНІ ТА РЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ

Досліджено структуру, механічні та резистивні властивості волокнистих Cu–Fe-композитів, у яких діаметр залізних волокон d варіювався в широких межах, включаючи субмікронну область $d \sim 10$ nm. Показано, що залежності межі міцності й твердості композитів від величини d задовільно описуються співвідношеннями

Хола–Петча (ХП). Виявлено відхилення від правила сумішей для питомого електричного опору композитів у нанорозмірній області значень d .

Ключові слова: волокнистий композит, наноструктура, механічні властивості, резистивні властивості

V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, V.Yu. Dmitrenko, Yu.I. Nepochatykh, A.N. Cherkasov

FIBROUS Cu–Fe COMPOSITES PRODUCED BY PACKET HYDROEXTRUSION: STRUCTURE, MECHANICAL AND RESISTIVE PROPERTIES

Structure, mechanical and resistive properties of fibrous Cu–Fe composites with iron fibre diameter d varied in a wide range, the submicron range of $d \sim 10$ nm inclusive, have been investigated. It is shown that the dependences of ultimate strength and hardness on d are satisfactorily described by Hall–Petch relationships. It has been found that the electrical resistivity of composites for d values in the nanodimensional range deviates from the mixing rule.

Keywords: fibrous composite, nanostructure, mechanical properties, resistive properties

Fig. 1. Structure of Cu–Fe composites with different quantity of fibres: $a, b - n = 211$; $c, z - 211^2$; $d, e - 211^3$

Fig. 2. Dependences of the ultimate strength of deformed (●) and annealed (○) samples of composites on iron content by volume and fibre size

Fig. 3. Dependences of the ultimate strength of copper $\overline{\sigma_b^{Cu}}$ (○) and iron σ_b^{Fe} (●) components on iron content by volume and fibre size (calculation)

Fig. 4. Dependences of hardness of deformed (●) and annealed (○) samples of composites on iron content by volume and fibre size ($D = 0.21$ mm in cross-section)

Fig. 5. Dependence of composite's resistivity ($D = 3$ mm) on iron content by volume: ○ – experiment, — – calculation

Fig. 6. Dependence of composite's resistivity with $n = 85 \cdot 211^3$ on fibre diameter ($K = 0.13$)