

PACS: 81.40.Ef, 81.20.Jz, 81.40.-z

В.Н. Варюхин, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, В.З. Спусканюк,  
Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Б.А. Шевченко, О.Н. Миронова

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПАКЕТНОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИЕЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

*Методом пакетной гидроэкструзии получены волокнистые материалы (ВМ): медь волокнистого строения (МВС) и волокнистый композиционный материал (ВКМ)  $Cu-NbTi$  с наноразмерными волокнами. Установлены закономерности упрочнения ВМ, и достигнуты сверхвысокие значения прочности. В области наноразмеров волокон после термических воздействий обнаружен нетривиальный характер процессов возврата свойств, рекристаллизации и диффузионного взаимодействия компонентов ВКМ.*

Уникальные физические свойства материалов с нанокристаллической структурой породили огромный интерес как к созданию способов получения этих материалов, так и к исследованию закономерностей формирования, эволюции и устойчивости к внешним воздействиям их наноструктурного состояния. Одним из наиболее распространенных в последнее время методов получения наноструктурных материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД), осуществляемая различными способами [1]. Как правило, методами ИПД обрабатываются металлы и сплавы – естественные поликристаллы.

Задавшись целью иметь в качестве объектов исследования заведомо наноструктурные материалы (НМ), мы предприняли попытку создать их искусственно. Таковыми явились бы материалы волокнистого строения с надежно связанными между собой волокнами. В случае, если поперечное сечение волокон, обладающих естественными физическими границами, достигнет наноразмеров, а волокна, не потеряв индивидуальности, будут обладать собственной субструктурой, то такие материалы, безусловно, будут наноструктурными. При этом доля границ наверняка будет соизмеримой с объемом, что должно способствовать надежному проявлению эффектов, связанных с наноразмерностью.

Для изготовления подобных материалов необходимо применять методы, способные обеспечить решение поставленной задачи. Практически единственным таким способом является обработка с использованием высоких гид-

ростатических давлений (ВГД). Только гидростатические способы (гидроэкструзия, гидростатическое волочение), осуществляемые при уровне давлений, близких или превышающих предел текучести обрабатываемого материала, могут сформировать такое напряженно-деформированное и структурное состояние, которое будет способствовать обеспечению уникального комплекса свойств [2].

Пакетная гидроэкструзия является мощным инструментом для получения ВМ и ВКМ. В условиях ВГД без дополнительного термического воздействия обеспечиваются надежная связь элементов составных заготовок, пропорциональное их истечение в процессе совместной деформации и реализация сверхвысокой накопленной пластической деформации. При этом в силу условия гидростатичности автоматически осуществляется гексагональная плотная упаковка (ГПУ) составных элементов в пакете, что естественным образом обеспечивает большеугловые границы между ними. Все это в комплексе открывает путь к созданию принципиально нового класса материалов – НМ волокнистого строения с искусственно созданными границами. Исследование их свойств не только расширяет знания о физической природе наноструктурного состояния, но и является ключом к управлению свойствами НМ и к практическому их использованию.

#### Объекты исследования

Иллюстрацией эффективности выбранного направления являются результаты по созданию МВС и ВКМ с упрочняющими волокнами сплава NbTi в медной матрице. На рис. 1 схематично показаны этапы получения ВМ методом пакетной гидроэкструзии. Первоначально способами гидроэкструзии и волочения изготовлены медные (для МВС) или биметаллические Cu-NbTi (для ВКМ) стержни (этап 1). Затем осуществлены многократная пакетная гидроэкструзия и гидростатическое волочение (этапы 2–4). В процессе гидроэкструзии ВКМ постоянно обеспечивались условия, при которых максимально ограничивалась возможность межкомпонентного взаимодействия с образованием интерметаллидов. Более подробно процедура и деформационно-термические условия получения волокнистых НМ описаны в [3,4].

В результате изготовлены наборы образцов в виде проволок с плавно уменьшающимися поперечными размерами волокон и возрастающим уровнем накопленной деформации. Длина образцов достигала десятков метров. Минимальные размеры волокон по расчету составляли 5 nm. Величина максимально накопленной деформации  $e = \ln R$  для МВС и ВКМ достигала значений 26 и 32 соответственно.

#### Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что волокнистое строение меди сохраняется вплоть до наноразмеров волокон. При этом обеспечивается стабильность по длине и пропорциональность изменения поперечных размеров всех компонентов ВМ.

Такие объекты являются особенно ценными благодаря тому, что размеры их структурных элементов можно легко регулировать в широких пределах и

плавно контролируемым образом изменять, что позволяет исследовать тонкие эффекты.

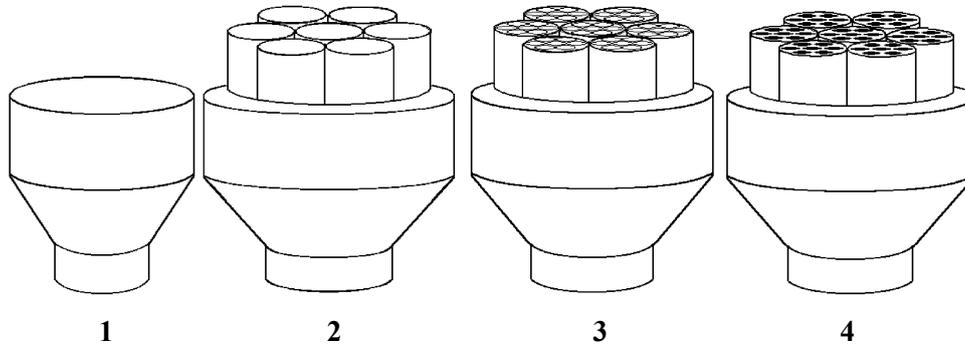


Рис. 1. Схема получения ВМ пакетным методом (1–4 – номера этапов)

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки поперечного сечения образцов обычной меди и МВС диаметром 3 мм с количеством волокон  $N_f = 211^3$ . Структура МВС условно характеризуется наличием трех групп зерен. В первую входят зерна размером 100–150 нм, практически свободные от дислокаций. В зернах второй группы (200–300 нм) наблюдаются отдельные хаотически расположенные дислокации. Наиболее крупные (400–500 нм) зерна третьей группы разделены на фрагменты с размерами 80–120 нм. Кольцевая структура с многочисленными рефлексами на микродифракционной картине свидетельствует о большеугловой разориентировке зерен, а сложный и неоднородный контраст – о значительных внутренних напряжениях.

Наиболее существенными результатами с точки зрения достижения особых свойств в ВМ, полученных с использованием ВГД, являются: высокие и сверх-высокие значения прочностных характеристик; нетривиальный характер деформационного упрочнения, возврата механических и электрических свойств при изохронных и изотермических отжигах; существенные изменения в протекании процессов взаимной диффузии в наноразмерном состоянии ВКМ.

У МВС с диаметром волокон  $d_f < 100$  нм (что соответствует состоянию материала с  $e > 23$ ) обнаружено резкое возрастание скорости деформационного упрочнения, и при  $d_f \sim 25$  нм ( $e \sim 25$ ) достигается предельно высокое значение продольной прочности  $\sigma_b \approx 620$  МПа (рис. 3,а). Принимая во внимание объемную долю нановолокон  $k \approx 30\%$  с дифференцированным учетом накопленной суммарной деформации остальными составными элементами МВС и соответствующей этим деформациям различной их прочностью [5], расчетным путем определили величину предела прочности собственно наноразмерных волокон, которая достигла аномально высокого значения  $\sim 890$  МПа. Результаты измерений остаточного электросопротивления при азотной температуре коррелируют с результатами механических испытаний МВС. Эта характеристика возросла (максимально более чем в полтора раза) по сравнению с обычной медью в хорошо отожженном состоянии.

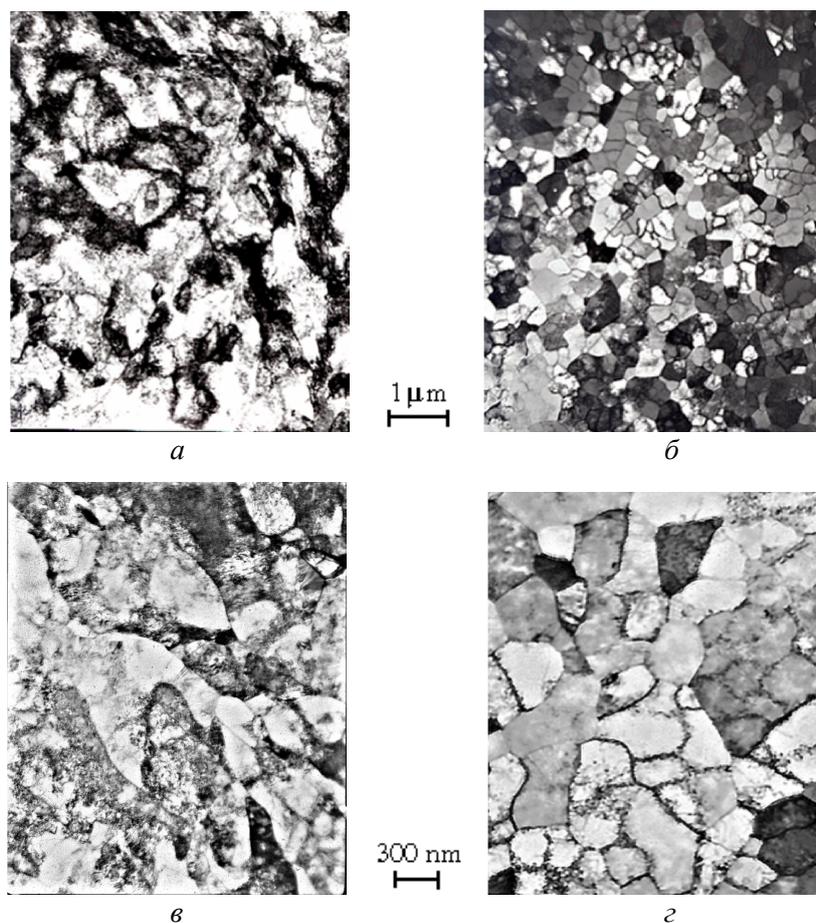


Рис. 2. ПЭМ-структура мономеди (а, б) и МВС (б, з) в образцах диаметром 3 mm (поперечное сечение)

Аналогичные закономерности упрочнения выявляются и в ВКМ Cu–NbTi. По мере накопления деформации прочность композита постепенно повышается (рис. 3,б), причем особенно существенно в диапазоне размеров ниобий-титановых волокон  $d_f \approx 60\text{--}12\text{ nm}$ , которому соответствует интервал величин  $e = 28\text{--}32$ . Однако превышение критического уровня интегральной деформации приводит к заметному снижению прочности по сравнению с ее максимальным значением. Максимальный уровень прочности  $\sigma_b = 1.2\text{ GPa}$  при относительном удлинении  $\delta = 2.0\text{--}2.5\%$  соответствует  $e \sim 31.5$  ( $d_f = 11\text{--}12\text{ nm}$ ). Несмотря на то, что объемная доля упрочняющих волокон всего  $V_f = 0.1$ , такой композит в два раза прочнее меди, а по электропроводности близок к ней.

По той же методологии, что и для волокон меди в МВС (с использованием экспериментальных данных о прочности ВКМ, медной матрицы и правила смеси), рассчитана максимальная величина продольной прочности ниобий-титановых нановолокон, которая достигает значений порядка 5.2 МПа [6], что существенно превышает все известные из литературы величины этой характеристики для данного материала.

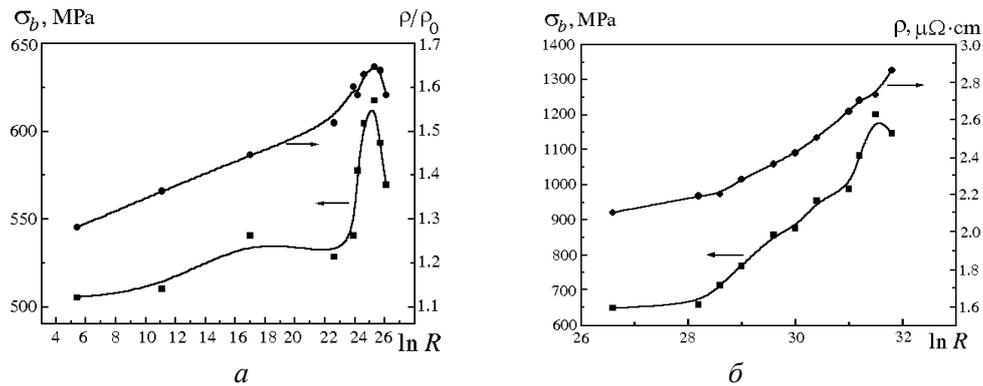


Рис. 3. Изменение прочности и электросопротивления в зависимости от величины накопленной деформации для МВС (а) и ВКМ Cu–NbTi (б)

Деформационное упрочнение композита обусловлено совокупностью изменений структуры и субструктуры компонентов ВКМ: медной матрицы и армирующих ниобий-титановых волокон. Известно, что деформация в условиях ВГД (гидроэкструзия) приводит к возрастанию объемного содержания ГПУ  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -твердом растворе сплава НТ50 (Nb–50 wt.% Ti), а при давлении, превышающем некоторое пороговое значение, – дополнительно к возникновению  $\omega$ -фазы [7]. Эти изначально наноразмерные структурные составляющие (СС) в процессе последующей глубокой деформации измельчаются, а сами волокна в конечном итоге также достигают наноразмеров.

В соответствии с соотношением Холла–Петча  $\sigma_b(L) = \sigma_{b0} + kL^{-1/2}$  многократное возрастание твердости и прочности материалов происходит, когда зерна становятся наноразмерными. Мы распространили это соотношение на другие СС композита, а именно, блоки с размерами  $d_b$ , указанные выше выделения  $\alpha$ -фазы с размерами  $d_\alpha$ , собственно ниобий-титановые волокна, а также матричные прослойки между ними, размеры которых при накоплении пластической деформации непрерывно и плавно уменьшаются до 100–5 nm. Для обоих ВМ (МВС и ВКМ Cu–NbTi) деформационное упрочнение обусловлено как достижением наноструктурного состояния в материале воло

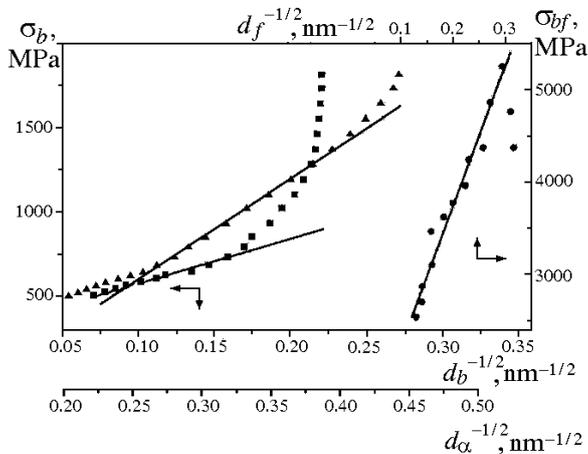


Рис. 4. Стадии упрочнения армирующих NbTi-волокон в координатах: ■ –  $(\sigma_b, d_b^{-1/2})$ ; ♦ –  $(\sigma_b, d_\alpha^{-1/2})$ ; ● –  $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$

кон, так и собственной их наноразмерностью. Подтверждение этому находим, используя известное соотношение Холла–Петча в качестве инструмента структурно-прочностного анализа исследуемых ВМ. Так, анализируя зависимость изменения прочности NbTi-волокон от  $e$  и учитывая экспериментальные данные о характере изменения в них всех СС (размеров блоков, фазовых включений, самих волокон) в области их наноразмеров, ранее [8] мы выявили несколько стадий упрочнения (рис. 4). Каждая из этих стадий характеризуется тем, что результаты экспериментов хорошо описываются указанным соотношением, если в качестве характеристического размера в нем последовательно используется размер той СС, которая наиболее интенсивно изменяется в нанообласти. Важно то, что последними достигают наноразмеров волокна. Общим для МВС и ВКМ является тот факт, что именно в диапазоне наноразмеров в координатах  $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$  наблюдается особенность. Она заключается в том, что в обоих случаях существует свое критическое значение диаметра волокон  $d_f$ , вплоть до которого в полном соответствии с соотношением Холла–Петча (в координатах  $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$ ) предел прочности увеличивается. Преодоление соответствующего критического размера приводит к разупрочнению, сопровождаемому отклонением от зависимости, предсказанной этим соотношением (рис. 5). Наиболее вероятной причиной такого немонотонного изменения прочностных характеристик мы считаем микропроскальзывание по границам соседних нановолокон в МВС или по границам компонентов в ВКМ, аналогичное зернограницному микропроскальзыванию в «обычных» НМ.

Подтверждением факта сохранения искусственно созданных границ или их остатков в наноразмерной МВС являются результаты металлографических и электронно-микроскопических исследований (рис. 6), а также особое поведение при термической обработке (по сравнению с обычной медью (мономедью)) возврата предела прочности, микротвердости, величины остаточных напряжений и электросопротивления [9].

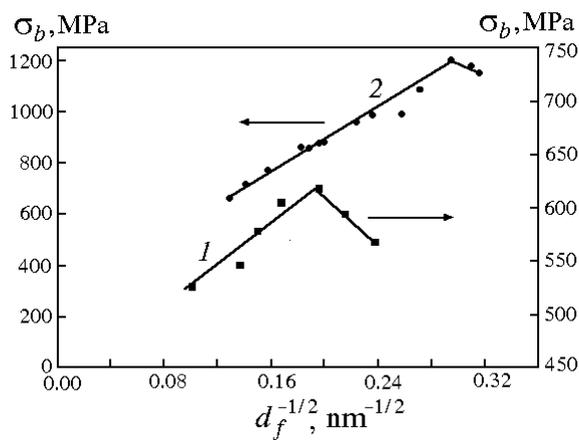


Рис. 5. Прочностные характеристики МВС (1) и ВКМ Cu-NbTi (2) в представлении Холла–Петча

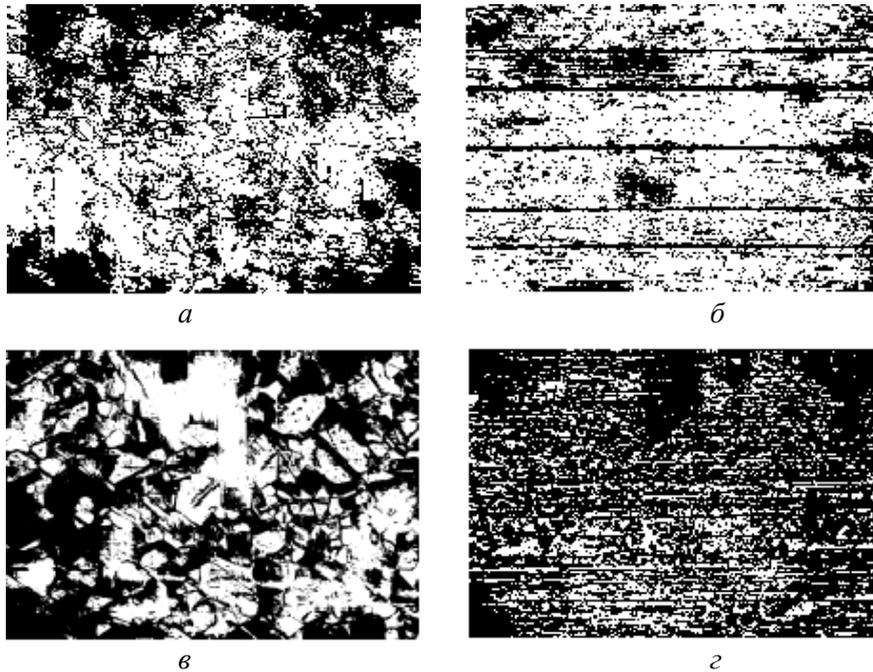


Рис. 6. Микроструктура поперечного (а, в) и продольного (б, з) сечений МВС после отжига в течение 1 h при температуре 250°C (а, б) и 400°C (в, з)

В МВС возврат указанных характеристик происходит менее интенсивно по сравнению с мономедью, не имеющей искусственно созданных границ (рис. 7). Несмотря на то, что у МВС величина накопленной деформации (и, соответственно, степень дефектности) несравненно выше, возврат растянут по температуре ( $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ ) и завершается при  $T = 450^\circ\text{C}$ , в то время как у мономеди возврат происходит в очень узком (175–250°C) интервале температур. Барьерная роль границ проявляется в препятствии росту рекристаллизованных зерен (см. рис. 6, в, з). Вследствие этого у МВС в полностью рекристаллизованном состоянии электросопротивление и предел прочности

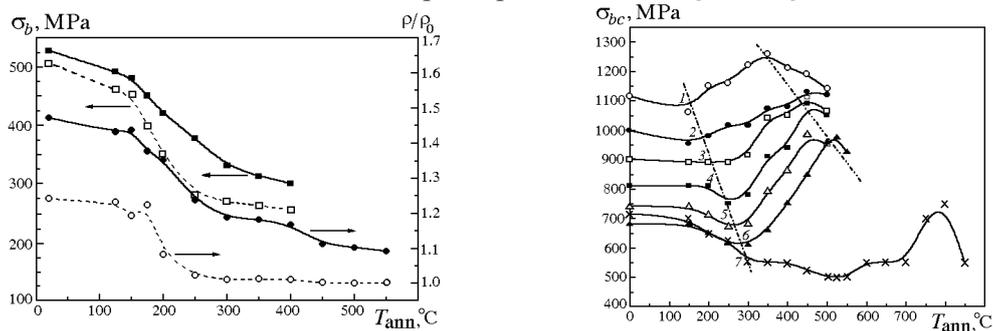


Рис. 7. Возврат характеристик прочности и электросопротивления при изохронных отжигах проволоки диаметром 0.5 mm: мономеди (---), МВС с  $d_f = 100$  nm (—)

Рис. 8. Зависимость от температуры отжига прочности ВКМ с различной дисперсностью волокон  $d_f$ ,  $\mu\text{m}$ : 1 – 0.012; 2 – 0.015; 3 – 0.020; 4 – 0.030; 5 – 0.040; 6 – 0.050; 7 – 20.0

на 20–30% выше, т.е. с точки зрения прочностных свойств этот материал обладает повышенной устойчивостью к термическим воздействиям по сравнению с обычной медью.

Аналогичные закономерности наблюдаются при возврате указанных характеристик в наноструктурном ВКМ Cu–NbTi [10]. Однако явления, происходящие в нем, несколько сложнее, так как на описанные выше процессы накладывается еще диффузионное взаимодействие компонентов [11]. На начальной стадии отжига в медной матрице преобладают возврат и рекристаллизация, полностью идентичные вышеупомянутым. При достижении температуры начала активного диффузионного взаимодействия характер зависимости  $\sigma_{bc} = f(T_{\text{ann}})$  изменяется на противоположный (разупрочнение сменяется упрочнением) (рис. 8). При этом дополнительное приращение  $\Delta\sigma_b$  составляет 10–50% по сравнению с нетермообработанным состоянием.

По мере увеличения дисперсности ВКМ в диапазоне  $d_f = 60\text{--}10\text{ nm}$  характерными особенностями диффузионного взаимодействия в нанокompозите Cu–NbTi являются существенное возрастание скорости диффузии по сравнению с массивными компонентами, снижение температуры начала активного взаимодействия, а также то, что процесс завершается раньше по сравнению с макро- и микросостояниями. Так, упрочнение, связанное с образованием интерметаллидов, для ВКМ с размером волокон  $d_f = 20\text{ }\mu\text{m}$  интенсивно происходит в интервале температур 500–800°C, с размером  $d_f = 50\text{ nm}$  – в интервале 300–500°C, а с  $d_f = 12\text{ nm}$  – в интервале 150–400°C.

При термической обработке нанокompозита с  $d_f = 12\text{ nm}$  достигается максимальное ( $\sim 1.25\text{ MPa}$ ) значение его прочности. Следует отметить, однако, что для получения такого эффекта необходимо использовать рациональные режимы термической обработки, поскольку чрезмерное развитие диффузионного взаимодействия приводит к охрупчиванию материала и снижению его свойств.

#### Заключение

Продемонстрирована роль высоких давлений и уникальные возможности пакетной гидроэкструзии в формировании структуры и получении наноразмерных ВМ с искусственно созданными границами. Впервые получены образцы МВС и ВКМ Cu–NbTi с размерами волокон до 5 nm и исследованы некоторые их свойства. Показано, что в диапазоне наноразмеров волокон возникает заметный эффект упрочнения ВМ.

Установлено существование критических размеров волокон в ВМ, ниже которых упрочнение сменяется разупрочнением, что сопровождается отклонением от нормального хода зависимости Холла–Петча в координатах  $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$  и коррелирует с поведением электросопротивления. Наиболее вероятной причиной этого эффекта является микропроскальзывание по границам волокон в МВС или по границам компонентов в ВКМ при соответствующих размерах волокон.

Наличие и сохранение границ наноразмерных волокон оказывает тормозящий эффект на рост зерен при рекристаллизации МВС, чем обусловлена ее повышенная термическая устойчивость.

Обнаружено существенное изменение характера межкомпонентного взаи-

модействия в наноразмерном ВКМ Cu–NbTi, проявляющееся в росте скорости процесса и снижении интервала температур упрочнения, связанного с образованием интерметаллидов.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, О.Н. Миронова, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, Б.А. Шевченко, ФТВД **10**, № 4, 11 (2000).
3. В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, О.Н. Миронова, Б.А. Шевченко, ФТВД **11**, № 1, 124 (2001).
4. Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, ФТВД **8**, № 3, 122 (1998).
5. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, А.И. Янчев, ФТВД **11**, № 3, 69 (2001).
6. В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская, ФТВД **11**, № 3, 7 (2001).
7. В.П. Буряк, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, В.В. Стуканов, Е.Н. Малышев, Металлы № 5, 38 (1983).
8. А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, Е.А. Павловская, В.З. Спусканюк, Б.А. Шевченко, ФТВД **12**, № 1, 79 (2002).
9. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Н.Н. Белоусов, Т.П. Заика, в сб.: Прогрессивные технологии и системы машиностроения, ДонГТУ, Донецк, вып. 21, 255 (2002).
10. Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, ФТВД **9**, № 1, 103 (1999).
11. Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, Э.А. Медведская, Т.А. Закорецкая, ФТВД **12**, № 3, 48 (2002).

*V.N. Varyukhin, A.B. Dugadko, N.I. Matrosov, V.Z. Spuskanyuk, L.F. Sennikova, E.A. Pavlovskaya, B.A. Shevchenko, O.N. Mironova*

#### REGULARITIES IN THE HARDENING OF FIBROUS NANOMATERIALS PRODUCED BY PACKET HYDROSTATIC EXTRUSION

Packet hydrostatic extrusion method was used to produce fiber materials (FM): copper of fibrous structure (CFS) and fibrous composite material (FCM) Cu–NbTi with fibers of nanosize. Regularities of FM strengthening have been determined and superhigh values of strength have been attained. In nanodimensional region, after thermal effects, a nontrivial character of such processes as the recovery of properties, recrystallization and diffusional interaction of FCM components has been revealed.

**Fig. 1.** Schematic showing of producing FM by packet method (1–4 – stage numbers)

**Fig. 2.** TEM-structure of monocopper (*a, â*) and CFS (*б, з*) of 3 mm diameter samples (cross section)

**Fig. 3.** Changes in strength and resistivity depending on value of accumulated strain for CFS (*a*) and FCM Cu–NbTi (*б*)

**Fig. 4.** Stages of hardening for reinforcing NbTi fibers within the coordinates: ■ – ( $\sigma_b$ ,

$d_b^{-1/2}$ ; ♦ –  $(\sigma_b, d_\alpha^{-1/2})$ ; ● –  $(\sigma_b, d_f^{-1/2})$

**Fig. 5.** Strength properties of CFS (1) and FCM Cu–NbTi (2) within the Hall–Petch representation

**Fig. 6.** Microstructure of the CFS cross section ( $a, \vartheta$ ) and longitudinal section ( $\bar{b}, \bar{z}$ ) after annealing for 1h at 250°C ( $a, \bar{b}$ ) and for 1h at 400°C ( $\vartheta, \bar{z}$ )

**Fig. 7.** Recovery of strength characteristics and of electrical resistance during the isochronic annealing of 0.5 mm diameter wire: monocopper (– – –), CFS with  $d_f = 100$  nm (—)

**Fig. 8.** Annealing temperature dependence of FCM strength for different dispersivity of fibers  $d_f, \mu\text{m}$ : 1 – 0.012; 2 – 0.015; 3 – 0.020; 4 – 0.030; 5 – 0.040; 6 – 0.050; 7 – 20.0