

УДК 539.67

Пилипенко А. Н.

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МАКРО-, МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ Cu-Fe, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТНОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИИ

Композиты Cu-Fe широко используются в качестве функциональных материалов в приборостроении, энергетике, микроэлектронике и спинтронике. Ранее было показано, что метод пакетной гидроэкструзии, позволяя варьировать размер волокон в широких пределах, может быть успешно использован для создания в них наноструктурного состояния, характеризующегося уникальным сочетанием электрических, магнитных и механических характеристик [1]. В то же время известно, что при приложении внешних воздействий (температуры, деформации и пр.) структурная релаксация наноматериалов ведет к значительным изменениям их свойств. Указанные эффекты достаточно хорошо изучены в металлах и сплавах. В меньшей степени это касается волокнистых композитов, где присутствуют границы раздела, приводящие к дополнительной диссипации энергии, вклад которых зависит от природы и структурного состояния компонентов [2], а также от прочности сцепления последних [3, 4]. Для исследования релаксационных процессов эффективен метод внутреннего трения (ВТ), являющийся одним из наиболее структурно-чувствительных методов, применяемых в физическом материаловедении. Релаксационные свойства композитов Cu-Fe слабо изучены. Имеющиеся в литературе сведения ограничены температурными зависимостями внутреннего трения (ТЗВТ) композитов Cu-Fe, полученных с использованием горячей прокатки [5] и литья [6]. Для последних установлена также концентрационная зависимость внутреннего трения (ВТ) в интервале содержания железа от 0,5 до 10 мас. %.

Целью данной работы являлось исследование релаксационных процессов в многоволоконных композитах Cu-Fe на разных масштабных (макро-, микро- и нано-) структурных уровнях в широком интервале температур.

В качестве объектов исследований использовали композиты Cu-Fe с различным числом и диаметром волокон (табл. 1), изготавливаемые по пакетной технологии [7].

Таблица 1

Характеристики композитов Cu-Fe

Количество волокон железа n_f	Диаметр волокон железа d_f , мкм	Коэффициент объемного содержания железа K
1	1520	0,58
211	86	0,39
211 ²	5	0,27
211 ³	0,28	0,18
85·211 ³	0,026	0,13

Измерения ВТ осуществляли с помощью автоматизированной системы релаксационной спектроскопии. Исследуемые образцы имели диаметр 2,0 мм и длину рабочей части 90 мм. Амплитуда колебаний соответствовала амплитудонезависимой области и составляла $1 \cdot 10^{-5}$, частота – 2,5-60 Гц, скорость изменения температуры – 2 К/мин. Термообработку (ТО) исследуемых композитов (нагрев до заданной температуры со скоростью 2 К/мин с последующим охлаждением до комнатной) проводили в вакууме непосредственно в установке ВТ без перемонтажа образца.

На рис. 1 приведена ТЗВТ композитов Cu-Fe в интервале температур 100 – 300 К. Поведение ВТ биметаллического образца ($n_f = 1$, $d_f = 1520$ мкм) при охлаждении аналогично таковому для чистой меди [8]. С уменьшением d_f до 86 мкм растет уровень ВТ и обнаруживается острый симметричный пик при температуре $T_{max} = 147$ К. С дальнейшим снижением

размера волокон пик сдвигается в область более высоких температур. Смещение температурного положения пика в зависимости от d_f имеет немонотонный характер – при $d_f = 26$ нм T_{max} уменьшается от 175 до 154 К. При указанных температурах характерные особенности наблюдаются также на зависимостях динамического модуля сдвига.

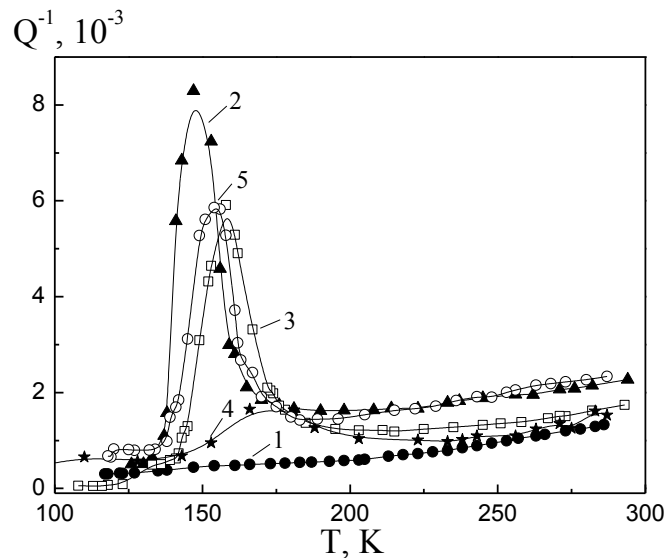


Рис. 1. ТЗВТ композитов Cu-Fe с различным количеством волокон (1 – $d_f = 1520$ мкм, 2 – $d_f = 86$ мкм, 3 – $d_f = 5$ мкм, 4 – $d_f = 0,28$ мкм, 5 – $d_f = 0,026$ мкм)

Изучение влияния ТО, выполненное на композите Cu-Fe с $d_f = 0,026$ мкм, позволило установить, что с отжигом положение пика смещается в область более высоких температур. При этом с ростом температуры нагрева его высота уменьшается вплоть до исчезновения пика после нагрева до 725 К. Исследования ТЗВТ указанных композитов на различных частотах колебаний ($f = 2.5; 13; 50$ Hz) показали, что с уменьшением f температурное положение пика сдвигается в область более низких температур (на 25 К). Данный факт позволяет заключить, что наблюдаемый низкотемпературный пик обусловлен термически активированным релаксационным процессом. Значения энергии активации H для композита Cu-Fe с $d_f = 26$ нм, определенные экспериментально из ТЗВТ, измеренных при частотах 2.5 и 13 Hz, составили 0.234 eV; при 2.5 и 50 Hz – 0.248 eV; при 13 и 50 Hz – 0.269 eV. Расчет энергии активации с использованием формулы Верта-Маркса дает большую величину H , при этом в зависимости от количества волокон композита Cu-Fe также наблюдается интервал ее значений.

Аналогичные ТЗВТ наблюдались для волокнистых композитов Cu-NbTi, Cu-Cu, Cu-Al и микрокомпозита Cu – 50 wt % Fe [9]. Наличие низкотемпературного пика ВТ у этих материалов, а также локализация его температурного положения в узкой области (145 – 175 К) свидетельствуют о сходных механизмах его появления. Наблюдаемый пик ВТ может быть обусловлен следующими причинами: 1) различным уровнем микронапряжений в образцах; 2) разницей в коэффициентах линейного температурного расширения (КЛТР) компонентов композита; 3) особенностями совместной деформации компонентов, обусловленными различиями в типах кристаллической решетки и величинах модулей сдвига; 4) недостаточной адгезионной прочностью соединения «волокно-матрица». Так, на примере композита Cu-NbTi было показано, что обсуждаемый пик проявляется и в случае образцов с близкой величиной уровня микронапряжений II рода [9]. Исходя из этого, действие первого фактора представляется сомнительным. Различия в типах кристаллической решетки, величинах КЛТР и модулей сдвига тоже не могут быть причиной появления обсуждаемого пика ВТ, о чем свидетельствует наличие пика на ТЗВТ композитов Cu-Cu и Cu-Al [9]. Следовательно, его появление наиболее вероятно обусловлено рядом технологических факторов, а именно, видом и режимом деформации, возможностью образования химических соединений и твердых растворов на границе раздела, в совокупности определяющих прочность адгезионной связи компонен-

тов композита. Об этом может свидетельствовать также наблюдаемый значительный разброс значений энергии активации процесса не характерный для конкретного физического механизма диссипации. В пользу предполагаемой нами причины появления низкотемпературного пика ВТ свидетельствует корреляция между сдвигом по температуре и уменьшением высоты пика в Cu-Fe композите с поведением предела прочности при увеличении количества волокон [10]. Появлению пика на ТЗВТ композита при $d_f = 86$ мкм (рис. 1) соответствует падение предела прочности с 810 до 560 МПа. Уменьшение диаметра волокон до 0,28 мкм приводит к возрастанию прочности композита от 560 до 980 МПа, коррелирующему с уменьшением высоты пика, смещением его в область более высоких температур и увеличением энергии активации процесса. С наблюдаемым при $d_f = 26$ нм разупрочнением композита совпадает сдвиг пика на ТЗВТ в область низких температур. По данным рентгеноструктурных исследований при уменьшении диаметра волокон наблюдается рост параметров решеток железа и меди, что свидетельствует об образовании твердого раствора в этих металлах и, соответственно, увеличении прочности связи между компонентами композита. Это коррелирует с уменьшением высоты пика ВТ.

В области $T > 300$ К зависимость уровня ВТ деформированных образцов композитов от диаметра волокон Fe d_f имеет сложный характер (рис. 2, кривые 1). В интервале температур 400 – 600 К максимальное значение величины ВТ наблюдается при $d_f = 86$ мкм. С уменьшением d_f до 5 мкм уровень ВТ снижается на ≈ 25 %. Переход в наноразмерную область d_f (26 нм) характеризуется незначительным ($\approx 1 - 5$ %) ростом ВТ. Данный факт не укладывается в рамки традиционных представлений о более высокой дефектности материала, а следовательно и величине ВТ, с уменьшением размера зерен. Однако такое поведение коррелирует с высотой и смещением в зависимости от d_f положения пика на низкотемпературной ветви ТЗВТ исследуемых композитов, обусловленного релаксацией внутренних напряжений на границе раздела компонентов, возникающих при низкой адгезионной прочности связи «волокно-матрица» (рис. 1). Это позволяет предположить, что основной вклад в диссипацию энергии в указанном температурном интервале вносит состояние границы раздела композитов. При $T > 600$ К наблюдается сложный немонотонный характер изменения величины ВТ деформированных образцов в зависимости от d_f . Его можно объяснить тем, что с повышением температуры, кроме границ раздела компонентов, на ТЗВТ значительное влияние оказывают также рекристаллизационные процессы в Cu и Fe, интенсивность которых нелинейно зависит от размеров структурных составляющих [11].

На кривых ТЗВТ деформированных образцов композитов Cu-Fe наблюдаются два максимума ВТ при температурах 600–650 и 860–940 К (рис. 2). Судя по величине энергии активации [12] и температурному положению, первый пик ВТ, по-видимому, соответствует наложенным друг на друга рекристаллизационному пику ВТ медной матрицы и пику Снука-Кестера в Fe. Параметры пика сложным образом зависят от диаметра волокон железа и объемного содержания меди в исследуемых композитах. В биметаллическом образце ($d_f = 1520$ мкм) на кривой ТЗВТ при 630 К максимум появляется в виде перегиба (рис. 2 а, кривая 1). С уменьшением d_f до 86 мкм на ТЗВТ в интервале температур 560–650 К наблюдается широкое плато (рис. 2 б, кривая 1), трансформирующееся в дальнейшем в отчетливый пик ВТ ($T = 610$ К) при дальнейшем снижении диаметра волокон Fe (рис. 2 в, г, кривые 1). Такое поведение отражает конкуренцию релаксационных процессов, протекающих в данной области температур в исследуемых композитах. С одной стороны, с уменьшением d_f за счет повышения степени пластической деформации растет плотность подвижных дислокаций, определяющая интенсивность релаксации Снука-Кестера в ОЦК железе [12, 13]. С другой – за счет технологических особенностей процесса изготовления композитов увеличивается объемное содержание меди с ГЦК решеткой, подавляющей релаксацию Снука-Кестера [12]. В итоге со снижением диаметра волокон (ростом содержания меди) в интервале температур 550–650 К возрастает вклад рекристаллизационных процессов, протекающих в медной матрице исследуемых композитов.

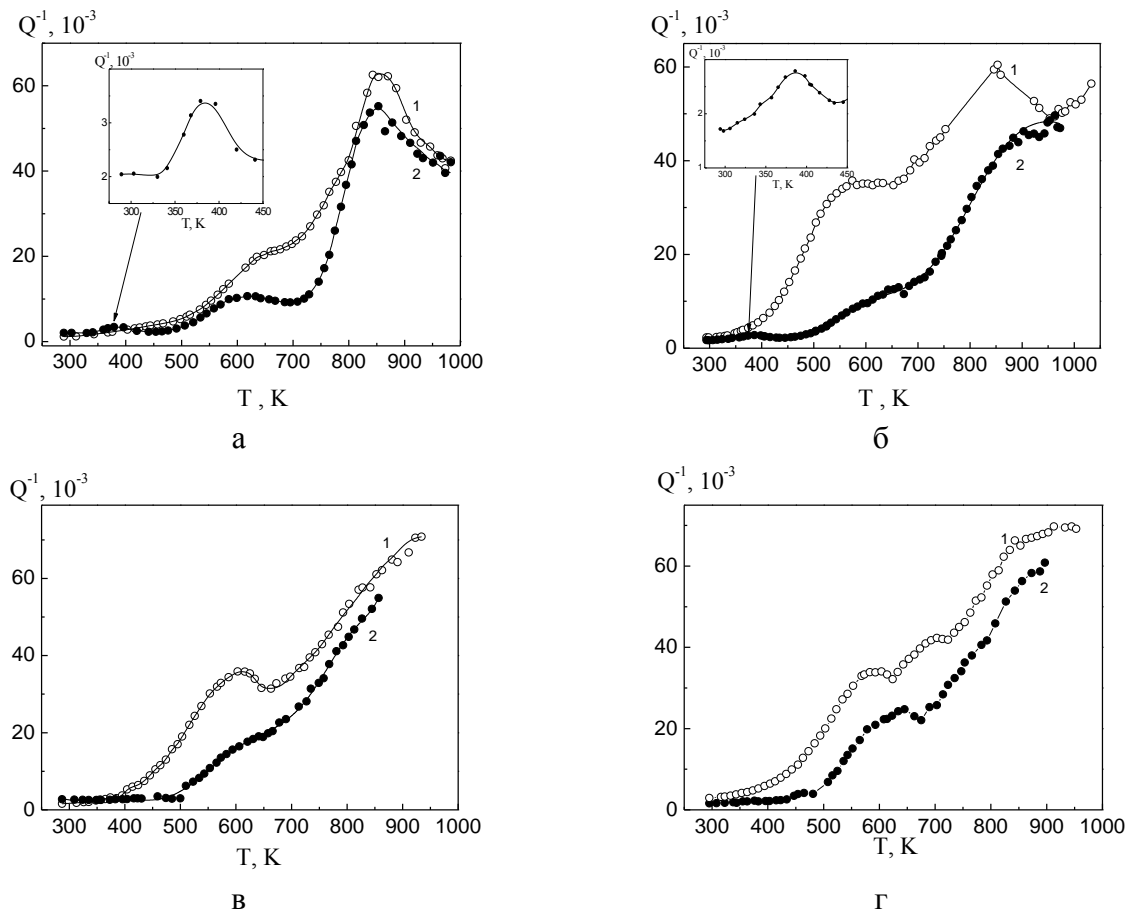


Рис. 2 Температурные зависимости внутреннего трения деформированных (1) и отожженных (2) композитов Cu-Fe с различным диаметром волокон: а – $d_f = 1520$ мкм; б – $d_f = 86$ мкм; в – $d_f = 5$ мкм; г – $d_f = 0,026$ мкм

Второй пик на ТЗВТ деформированных композитов Cu-Fe (рис. 2) обусловлен процессами рекристаллизации в волокнах Fe [5]. При этом с уменьшением диаметра волокон его высота снижается вплоть до исчезновения пика при $d_f \leq 5$ мкм. Вырождение рекристаллизационных и зернограничных пиков ВТ наблюдалось ранее в литых и деформированных с использованием горячей экструзии микрокомпозитах Cu-Fe [6, 14]. Эффект связывался с наличием в них твердого раствора железа в меди при концентрации, существенно превышающей предельную растворимость компонент в равновесных условиях, и объяснялся блокировкой границ зерен выпадающими из раствора атомами Cu и Fe [6, 14]. В исследуемых композитах с уменьшением d_f по данным рентгеноструктурного анализа [9] также наблюдается увеличение концентрации твердого раствора. Однако наличие на ТЗВТ деформированных волокнистых композитов Cu-Fe рекристаллизационного пика медной матрицы позволяет пренебречь влиянием данного фактора. Более вероятной причиной представляется изменение при пластической деформации структуры межзеренных границ в железе от легкоподвижных и метастабильных к устойчивым малоподвижным, на которых релаксация напряжений реализуется при значительно более высоких температурах [15].

На ТЗВТ отожженных образцов исследуемых композитов, кроме зернограничных пиков Cu и Fe, наблюдается пик ВТ при $T = 380$ К (рис. 2 а, б, на вставке), обусловленный диффузионным упорядочением атомов внедрения углерода в кристаллической решетке α -Fe в поле напряжений (пик Снука [5]). Аналогично рекристаллизационному пику Fe его высота с уменьшением диаметра волокон снижается вплоть до исчезновения пика при $d_f \leq 5$ мкм, что укладывается в рамки известных представлений [12, 13] о характере влияния размера зерен на параметры пика Снука.

ВЫВОДЫ

Установлен немонотонный характер зависимости уровня ВТ Cu-Fe композитов от диаметра волокон. Обнаружен низкотемпературный пик, локализованный в узкой области температур (145–175 К), обусловленный термически активированным релаксационным процессом, а именно релаксацией внутренних напряжений на границе раздела компонентов, возникающих при низкой адгезионной прочности связи «волокно-матрица». Показано, что в области температур 400–600 К величина ВТ в значительной мере определяется прочностью адгезионной связи компонентов композита. С дальнейшим ростом температуры преимущественное влияние на уровень ВТ Cu-Fe композитов оказывают процессы рекристаллизации в Cu и Fe. Установлен критический размер волокон ($d_f \leq 5$ мкм), при котором наблюдается вырождение рекристаллизационного и зернограничного пика Fe на ТЗВТ исследуемых композитов. Эффект связывается с формированием в процессе пластической деформации устойчивых и малоподвижных межзеренных границ в железных волокнах композита.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белошенко В.А. Модификация структуры и свойств Cu-Fe композитов методами обработки давлением / В.А. Белошенко, В.Ю. Дмитренко, В.В. Чишко // *Физика металлов и металловедение*. - 2015. - Т. 116. - № 5. - С. 484–495.
2. Определение демпфирующих свойств субмикродисперсных композитов с учетом структурного состояния их компонент / Л.А. Чиркина, В.С. Оковит, М.А. Тихоновский, О.И. Волчок, М.Б. Лазарева, В.В. Калиновский, И.В. Колодий // *ВАНТ*. - 2009 - Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. - Т 6. - № 18 - С. 141–145.
3. Лунин Б.С. Неупругие процессы в тонких пленках золота и меди, нанесенных на кварцевое стекло / Б.С. Лунин // *Вестник Московского ун-та. Серия: Химия*. - 2005. - Т. 46. - № 2. - С. 220–226.
4. Su C.M. Internal friction in thin films and membranes / C.M. Su, Manfred Wuttig // *Journal of Alloys and Compounds*. - 1994. - Vol. 211–212. - P. 428–433.
5. Internal friction of Fe/Cu laminated composite metal / N. Igata, M. Sasaki, Y. Kogo, K.J. Hishitani // *J. Phys. IV France*. - 2000. - Vol. 10. - P. 113–117.
6. Кармазин А.А. Высокотемпературное внутреннее трение сплавов Cu-Fe / А.А. Кармазин, В.И. Старцев // *Физика металлов и металловедение*. - 1970. - Т. 29. - № 6. - С. 1302–1304.
7. Структура и свойства волокнистого композита Cu-Si: размерные эффекты, температурная и временная стабильность / В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, В.Ю. Дмитренко, В.В. Чишко, Л.Ф. Сенникова, Ю.И. Непочатых // *Вопросы материаловедения*. - 2012. - Т. 70. - № 2. - С. 90–101.
8. Внутреннее трение сверхпроводящего композита Cu-NbTi после комбинированной пластической деформации / В.А. Белошенко, И.М. Крыгин, А.Н. Пилипенко, В.В. Чишко // *Физика и техника высоких давлений*. - 2013 - Т. 23. - № 3. - С. 84–90.
9. Низкотемпературное внутреннее трение волокнистых композитов с медной матрицей / В.А. Белошенко, В.Ю. Дмитренко, А.Н. Пилипенко, В.В. Чишко // *Физика твердого тела*. - 2015. - Т 57. - Вып. 1 - С. 62–65.
10. Волокнистые Cu-Fe композиты, полученные методом пакетной гидроэкструзии: структура, механические и резистивные свойства / В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.Ю. Дмитренко, Ю.И. Непочатых, А.Н. Черкасов // *Физика и техника высоких давлений*. - 2010. - Т. 20. - № 3. - С. 110–119.
11. Температура начала рекристаллизации в микросталлических металлах, полученных методами интенсивного пластического деформирования / А.В. Нохрин, Е.С. Смирнова, В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов // *Известия РАН. Металлы*. - 2003. - № 3. - С. 27–44.
12. Internal Friction in Metallic Materials / Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhauser H., Sinning H.R. // *Springer-Verlag Berlin: Heidelberg*. - 2007. - 539 p.
13. Головин И.С. Внутреннее трение и механическая спектроскопия металлических материалов / И.С. Головин. - Москва: Изд. Дом МИСиС, 2012. - 247 с.
14. Влияние деформационно-термической обработки на структуру и свойства микрокомпозитов Cu-Fe / В.А. Белошенко, В.Ю. Дмитренко, А.Н. Гангало, Ю.И. Непочатых, А.Н. Пилипенко, В.В. Чишко // *Вопросы материаловедения*. - 2015. - Т. 82. - № 2. - С. 40–46.
15. Исследование механических и демпфирующих свойств микро- и нанокомпозитов медь-ниобий после интенсивной пластической деформации волочением при температурах 77 и 300 К / О.И. Волчок, В.С. Оковит, Л.А. Чиркина, М.А. Тихоновский, В.В. Калиновский, А.А. Курриянов, И.В. Колодий // *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*. - 2008. - № 821. - вып. 11. - С. 97–106.

REFERENCES

1. Beloshenko V.A. *Modifikacija struktury i svojstv Cu-Fe kompozitov metodami obrabotki davleniem* / V.A. Beloshenko, V.Ju. Dmitrenko, V.V. Chishko // *Fizika metallov i metallovedenie*. – 2015. – T. 116. – № 5. – S. 484–495.
2. *Opređenje dempfirujushhijh svojstv submikrodispersnyh kompozitov s uchetom strukturnogo so-stojanija ih komponent* / L.A. Chirkina, V.S. Okovit, M.A. Tihonovskij, O.I. Volchok, M.B. Lazareva, V.V. Kalinovskij, I.V. Kolodij // *VANT*. – 2009 – Serija: *Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki*. – T 6. – № 18 – S. 141–145.
3. Lunin B.S. *Neuprugie processy v tonkih plenkah zolota i medi, nanosenykh na kvarcevoe steklo* / B.S. Lunin // *Vestnik Moskovskogo un-ta. Serija: Himija*. – 2005. – T. 46. – № 2. – S. 220–226.
4. Su C.M. *Internal friction in thin films and membranes* / C.M. Su, Manfred Wuttig // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – Vol. 211–212. – P. 428–433.
5. *Internal friction of Fe/Cu laminated composite metal* / N. Igata, M. Sasaki, Y. Kogo, K.J. Hishitani // *J. Phys. IV France*. – 2000. – Vol. 10. – P. 113–117.
6. Karmazin A.A. *Vysokotemperaturnoe vnutrennee trenie splavov Cu-Fe* / A.A. Karmazin, V.I. Starcev // *Fizika metallov i metallovedenie*. – 1970. – T. 29. – №6. – S. 1302–1304.
7. *Struktura i svojstva voloknistogo kompozita Cu-Cu: razmernye jeffekty, temperaturnaja i vremennaja stabil'nost'* / V.A. Beloshenko, V.Z. Spuskanjuk, V.Ju. Dmitrenko, V.V. Chishko, L.F. Sennikova, Ju.I. Nepochatyh // *Voprosy materialovedenija*. – 2012. – T. 70. – № 2. – S. 90–101.
8. *Vnutrennee trenie sverhprovodjashhego kompozita Su-NbTi posle kombinirovannoj plasticheskoj deformacii* / V.A. Beloshenko, I.M. Krygin, A.N. Pilipenko, V.V. Chishko // *Fizika i tehnika vysokih davlenij*. – 2013 – T. 23. – № 3. – S. 84–90.
9. *Nizkotemperaturnoe vnutrennee trenie voloknistyh kompozitov s mednoj matricej* / V.A. Beloshenko, V.Ju. Dmitrenko, A.N. Pilipenko, V.V. Chishko // *Fizika tverdogo tela*. – 2015. – T 57. – Vyp. 1 – S. 62–65.
10. *Voloknistye Su-Fe kompozity, poluchennye metodom paketnoj gidrojekstruzii: struktura, mehanicheskie i rezistivnye svojstva* / V.A. Beloshenko, V.N. Varjuhin, V.Ju. Dmitrenko, Ju.I. Nepochatyh, A.N. Cherkasov // *Fizika i tehnika vysokih davlenij*. – 2010. – T. 20. – № 3. – S. 110–119.
11. *Temperatura nachala rekristallizacii v mikrokristallicheskih metallah, poluchennyh metodami intensivnogo plasticheskogo deformirovanija* / A.V. Nohrin, E.S. Smirnova, V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov // *Izvestija RAN. Metallurgy*. – 2003. – № 3. – S. 27–44.
12. *Internal Friction in Metallic Materials* / Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhauser H., Sinning H.R. // *Springer-Verlag Berlin: Heidelberg*. – 2007. – 539 p.
13. Golovin I.S. *Vnutrennee trenie i mehanicheskaja spektroskopija metallicheskih materialov* / I.S. Golovin. – Moskva: *Izd. Dom MISiS*, 2012. – 247 s.
14. *Vlijanie deformacionno-termicheskoj obrabotki na strukturu i svojstva mikrokompozitov Cu-Fe* / V.A. Beloshenko, V.Ju. Dmitrenko, A.N. Gangalo, Ju.I. Nepochatyh, A.N. Pilipenko, V.V. Chishko // *Voprosy materialovedenija*. – 2015. – T. 82. – №2. – S. 40–46.
15. *Issledovanie mehanicheskijh i dempfirujushhijh svojstv mikro- i nanokompozitov med'-niobij posle intensivnoj plasticheskoj deformacii volocheniem pri temperaturah 77 i 300 K* / O.I. Volchok, V.S. Okovit, L.A. Chirkina, M.A. Tihonovskij, V.V. Kalinovskij, A.A. Kuprijanov, I.V. Kolodij // *Visnik HNU. Serija «Fizika»*. – 2008. – № 821. – Vyp. 11. – S. 97–106.

Пилипенко А. Н. – мл. науч. сотр. ДонФТИ

ДонФТИ – Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, г. Киев.

E-mail: pik70@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29.02.2016 г.