

МЕХАНИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДВУХФАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Академик НАН Украины **Б. А. МОВЧАН** (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Экспериментально установлены экстремумы прочности, пластичности и твердости двухфазных металлических и неметаллических материалов, содержащих нано- и микроразмерные фазы. Показано, что максимум пластичности, минимумы прочности и твердости свойственны материалам при условии равенства среднего размера зерна D и среднего свободного расстояния (среднего свободного пробега) между частицами второй фазы Λ , т. е. при $D = \Lambda$. Максимумы прочности и твердости достигаются, когда среднее свободное расстояние Λ равно среднему расстоянию между частицами λ , т. е. $\Lambda = \lambda$. В микрослойных материалах размерные эффекты проявляются при значениях толщины чередующихся слоев менее 1...2 мкм. Установлена взаимосвязь удельной поверхности межфазных границ и экстремальных значений механических свойств двухфазных материалов.

Ключевые слова: механическое свойство, размерные эффекты, электронно-лучевая технология

Прочность, твердость, пластичность — характерные примеры структурно-чувствительных свойств неорганических материалов. В однофазных поликристаллических материалах размер зерна является одним из главных параметров структуры, контролирующих механические свойства.

Зависимость напряжения пластического течения σ_T подобных материалов от размера зерна D описывает соотношение Холла–Петча

$$\sigma_T = \sigma_x + kD^{-1/2},$$

где σ_x и k — некоторые коэффициенты; D — средний размер зерна.

В двухфазных системах количество параметров структуры увеличивается и зависимости структура–свойство становятся более сложными.

На рис. 1 схематически показаны основные элементы структуры и параметры их пространственного распределения: средний размер равноосного зерна или средняя ширина столбчатых кристаллитов D ; средний диаметр сферических (или близких к сферическим) частиц второй фазы d ; среднее свободное расстояние между частицами (средняя длина свободного пробега) Λ ; среднее расстояние между частицами λ .

Параметр Λ имеет простой геометрический смысл, в то время как при описании λ возможны различные подходы: среднее расстояние между частицами или ближайшими частицами в произвольной плоскости скольжения или объеме [1–3]

$$\Lambda = \frac{2}{3} \frac{d}{f} (1-f),$$

где f — объемная доля частиц второй фазы. Если $f \ll 1$, тогда

$$\Lambda = \frac{2}{3} \frac{d}{f}. \quad (1)$$

Удельная поверхность границ зерен (для зерен в форме куба) равна

$$S_T = \frac{3}{D}. \quad (2)$$

Удельная межфазная поверхность частиц составляет

$$S_M = \frac{6f}{d}. \quad (3)$$

Количественные исследования структуры и механических свойств двухфазных металлических, металлокерамических и керамических массивных конденсатов (толстых пленок), получаемых электронно-лучевым испарением и последующей конденсацией различных веществ в вакууме, позволили выявить характерные размерные эффекты и уточнить некоторые традиционные

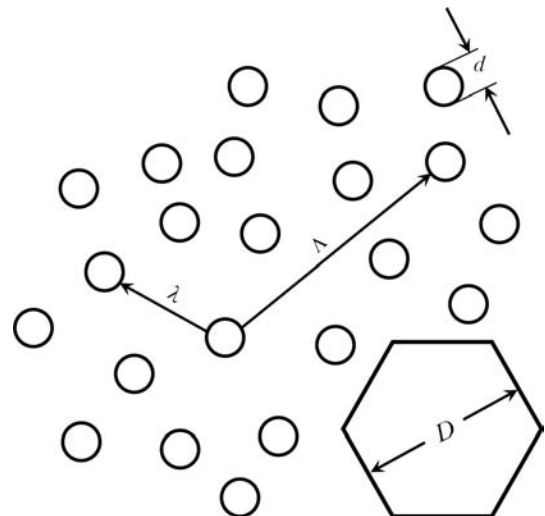


Рис. 1. Элементы структуры двухфазных материалов

представления о зависимостях структура–механические свойства. Прежде всего это касается прочности и пластичности двухфазных материалов с микро- и наноразмерными элементами структуры.

В двухфазных конденсированных материалах свободное расстояние Λ и размер зерна D уменьшаются с увеличением объемной доли частиц второй фазы f . Поэтому в структуре двухфазных конденсатов могут быть получены следующие структурные условия: $D < \Lambda$, $D > \Lambda$, $D = \Lambda$.

В случае $D < \Lambda$, реализуем при малом количестве относительно крупных частиц второй фазы, справедливо соотношение Холла–Петча. При $D > \Lambda$ дисперсно-упрочненные конденсаты, содержащие наноразмерные частицы твердой высокомодульной второй фазы, демонстрируют увеличение прочности по мере увеличения их объемной доли и уменьшения расстояния λ или Λ между ними [4]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \frac{\alpha_x G_M b_M}{L},$$

где σ_0 , G_M , b_M — соответственно предел текучести, модуль сдвига и вектор Бюргера дислокаций матрицы, содержащей частицы второй фазы; L — линейная величина, соответственно равная λ или Λ ; α_x — некоторый коэффициент. Таким образом, выполняется известное соотношение Орована.

При условии $D = \Lambda$ на концентрационных зависимостях структура–свойство появляются характерные экстремумы значений механических свойств.

Первое сообщение об этих размерных эффектах на примерах максимума пластичности двухфазных конденсатов Fe–NbC и W–ZrO₂ опубликовано в 1975 г. [5]. На рис. 2 представлены зависимости предела текучести $\sigma_{0,2}$ и удлинения ϵ при разрушении двухфазных конденсатов Ni–20 мас. % Cr + Al₂O₃ толщиной примерно 1 мм, осажденных при $T_s = 900$ °С. Средний размер кристаллитов D конденсатов чистого твердого раствора Ni–20 мас. % Cr равен 60 мкм. При добавке 0,14 об. % Al₂O₃ он снижается до 10 мкм и при 0,63 об. % Al₂O₃ составляет 4 мкм. Средний диаметр частиц d при 0,63 об. % Al₂O₃ равен 40 нм. Таким образом, в интервале 0,50...0,85 об. % Al₂O₃ выполняется структурное условие $D = \Lambda$ и на концентрационных зависимостях механических свойств присутствуют четкий максимум удлинения ϵ и минимум предела текучести $\sigma_{0,2}$. Микротвердость также минимальна в этой узкой области концентраций второй фазы.

Дислокационная структура, формирующаяся при растяжении этих образцов, рассмотрена в работе [6]. Экстремумы механических свойств при условии $D = \Lambda$ свойственны как пластичным, так

и хрупким металлическим (бериллий, хром, молибден, вольфрам) и керамическим матрицам [6–8]. Например, конденсаты Cr–Cr₂O₃, осажденные при $T_s = 970$ °С и содержащие (0,5±0,1) об. % Cr₂O₃, демонстрируют четкий максимум пластичности (угол загиба плоских образцов равен 160°) и снижение предела текучести (рис. 3). Микротвердость также минимальна в этом интервале концентраций Cr₂O₃.

Зависимости механических свойств с минимальными значениями $\sigma_{0,2}$ и максимальной пластичностью получены при исследовании двухфазных конденсатов на основе железа и никеля с наночастицами низкомолекулярных веществ: Fe–Ce₂S₃, Fe–CaF₂ [6] и Ni–C [9].

Особо следует отметить, что структурное условие $D \approx \Lambda$ может быть достигнуто и при других способах обработки неорганических материалов с дисперсными частицами второй фазы. В работах [10, 11] показано, что введение в расплавы железа оптимальных количеств активных добавок (модификаторов), измельчающих зерно и неметаллические включения литой стали и обеспечивающие формирование структуры $D \approx \Lambda$, сопровождается повышением значений пластических свойств отливок.

Второй экстремум механических свойств установлен в двухфазных конденсатах, содержащих 60...80 об. % дисперсных фаз с более высоким модулем упругости (сдвига), по сравнению с матрицей. В подобных структурах среднее свободное расстояние между частицами Λ приблизительно рав-

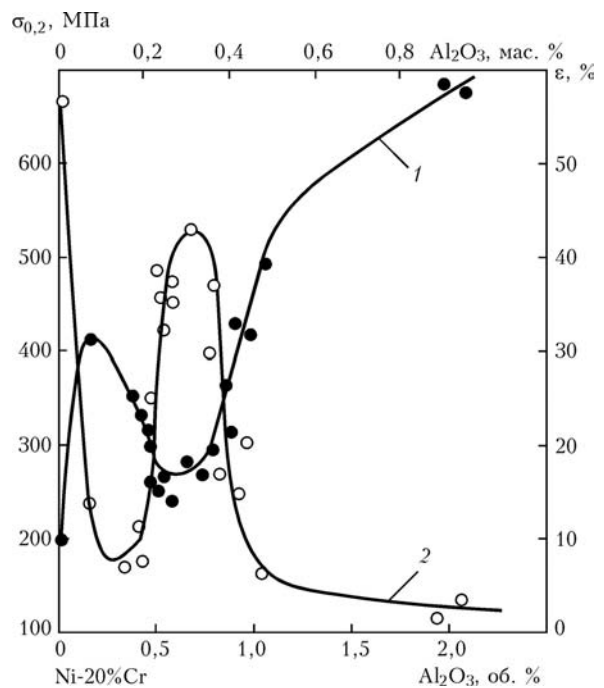


Рис. 2. Механические свойства при 20 °С конденсатов Ni–20 мас. % Cr в зависимости от содержания Al₂O₃: 1 — предел текучести $\sigma_{0,2}$; 2 — удлинение при разрушении ϵ

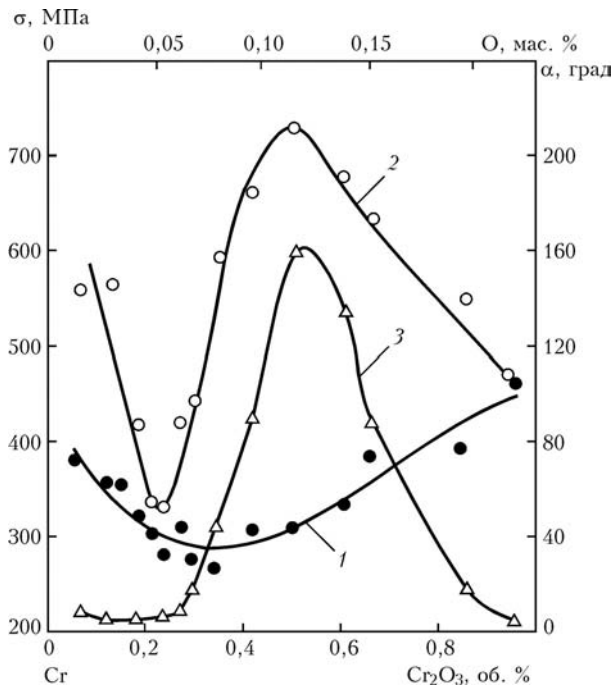
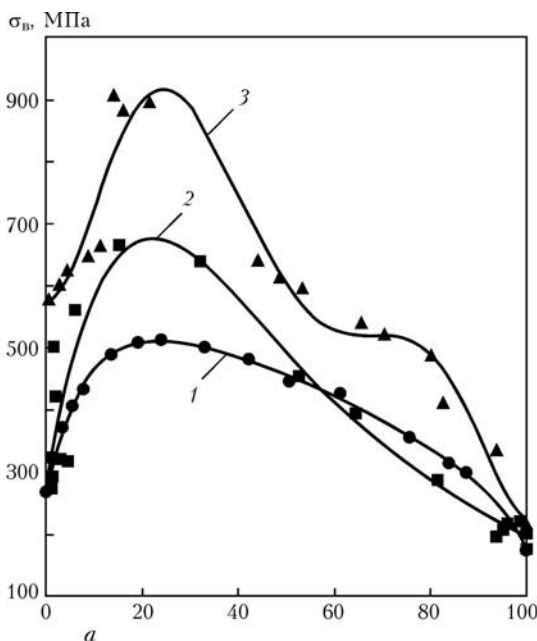


Рис. 3. Механические свойства конденсатов Cr-Cr₂O₃ толщиной 1,0...1,2 мм при 20 °С: 1 — предел текучести $\sigma_{0,2}$; 2 — временное сопротивление σ_B ; 3 — угол загиба α до разрушения

но среднему расстоянию между частицами λ , т. е. выполняется второе структурное условие $\Lambda = \lambda$. Объемный процент второй фазы для этого условия можно оценить, если принять, что в объеме [1]

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{3f}} d(1-f).$$

Приравняв это выражение к приведенной ранее формуле для Λ , получим $f \approx 0,66$.



Необходимо отметить, что когда $\Lambda = \lambda$, справедливо соотношение $\Lambda = \lambda \approx 0,34d$.

На рис. 4 приведены характерные максимумы прочности и микротвердости двухфазных конденсатов Fe-Cu, Cr-Cu и Mo-Cu, полученные путем осаждения компонентов из двух независимых источников при температурах подложек T_s соответственно 600, 850 и 950 °С. Толщина конденсатов составляла 0,8...1,2 мм. Средние значения зерен молибдена, хрома, железа в соответствующих конденсатах при 20 об. % меди равны примерно 1 мкм, ширина прослоек меди между ними составляет 0,3 мкм. Предел текучести подобных двухфазных конденсатов в указанном концентрационном интервале можно оценить, применяя следующее выражение:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0,1} + \frac{20G_1b_1}{d_1}f_1,$$

где $\sigma_{0,1}$, G_1 , b_1 , f_1 и d_1 — соответственно предел текучести, модуль сдвига, вектор Бюргерса, объемная доля и размер частиц высокомодульной второй фазы.

Как следует из представленных зависимостей, прочность и твердость двухфазных конденсатов с высокомодульной матрицей (железо, хром, молибден) увеличиваются при введении низко модульной второй фазы (медь), что не согласуется с правилом аддитивности (законом смешения), применимым к подобным, но грубозернистым двухфазным материалам.

Пластичность и вязкость разрушения этих конденсатов зависят в первую очередь от индивидуальных свойств высокомодульной фазы, а также от ее размеров, формы и пространственного

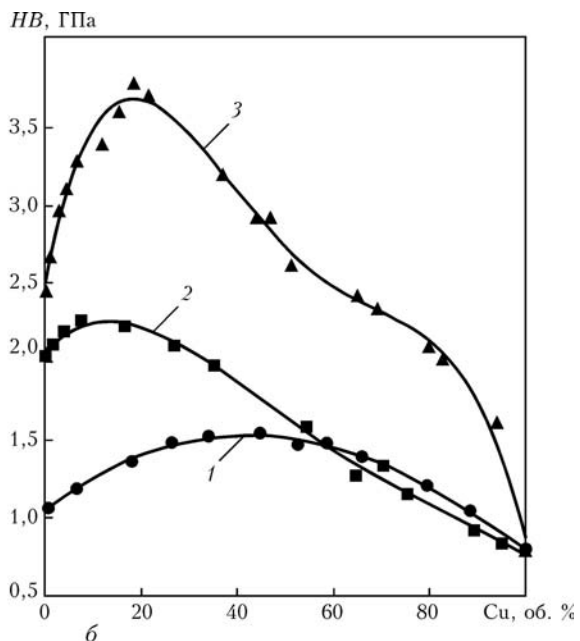


Рис. 4. Механические свойства при 20 °С двухфазных конденсатов Fe-Cu (1); Cr-Cu (2) и Mo-Cu (3) в зависимости от содержания меди: а — временное сопротивление σ_B ; б — микротвердость HB

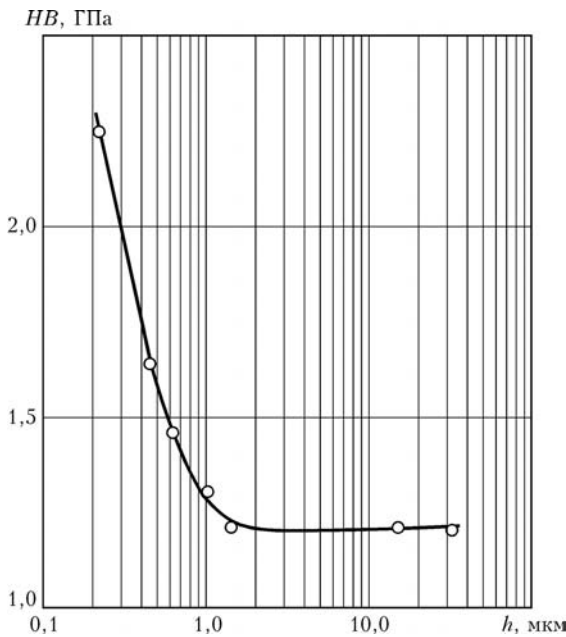


Рис. 5. Микротвердость HV микрослойных конденсатов Fe–Cu в зависимости от толщины h чередующихся слоев

распределения в объеме. Срастание отдельных зерен с образованием скелетных форм резко снижает уровень указанных свойств.

Подобные максимумы прочности получены при исследовании конденсатов TiC–Ti, TiC–Mo, Be–Al [12]. Максимумы прочности и вязкости разрушения в интервале 60...80 об. % высокомодульной фазы продемонстрированы также на примерах двухфазных материалов TiB_2 – ZrO_2 , Al_2O_3 –ZrC, полученных путем спекания дисперсных порошков [13, 14].

Максимумы прочности классического спеченного твердого кермета WC–Co, содержащего примерно 60...63 об. % WC [7], твердости 36...38 ГПа (установлен нами в наноструктурном конденсате W_4C –T с 10...20 об. % Ti), а также твердости 38...40 ГПа в ионоосажденной наноструктурной пленке TiN – Si_3N_4 , включающей 15...20 ат. % Si_3N_4 [15], могут быть дополнительным подтверждением универсального характера рассматриваемого структурного условия $\Lambda = \lambda$.

Механические размерные эффекты присущи также обширному классу многослойных материалов, получаемых путем электронно-лучевого испарения исходных неорганических веществ. Поверхность раздела между слоями является источником дальнедействующих внутренних напряжений, а также эффективным барьером на пути движущихся дислокаций. Потому многослойные материалы могут быть высокопрочными при комнатной температуре и жаропрочными при высоких значениях температур. Толщина слоев — один из главных параметров, определяющих их свойства.

На рис. 5 показана зависимость микротвердости HV массивных конденсатов Fe–Cu с череду-

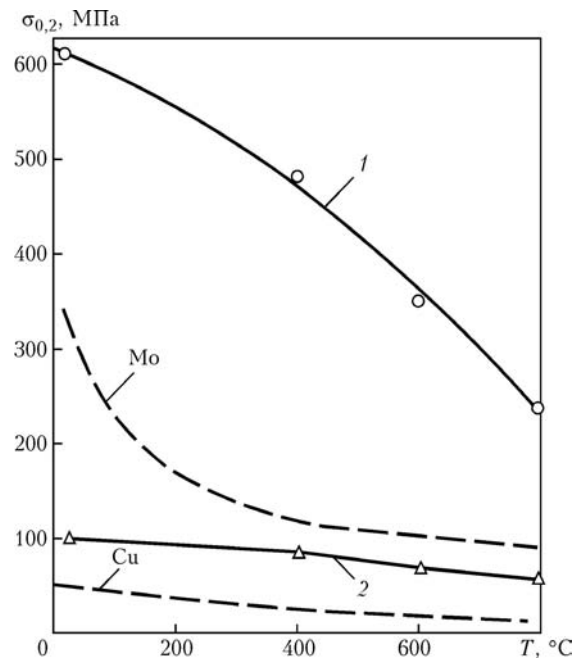


Рис. 6. Предел текучести конденсатов Mo–Cu в зависимости от толщины микрослоев, мкм: 1 — молибдена (1,1), меди (1,8); 2 — молибдена (1,1), меди (7,0)

ющимися микрослоями железа и меди одинаковой толщины h . Резкое увеличение микротвердости конденсатов обнаружено при значениях толщины слоев менее 1...2 мкм. Подобным образом повышаются и прочностные свойства многослойных конденсатов. Исследования механических свойств равнотолщинных микрослойных конденсатов Fe–Cu, Cr–Cu и Mo–Cu показали, что взаимосвязь предела текучести с толщиной слоев можно представить зависимостью

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \frac{15Gb}{h},$$

где $\sigma_{0,2}$, G и b — соответственно предел текучести, модуль сдвига и вектор Бюргера кристаллической решетки высокомодульного (несущего) слоя железа, хрома или молибдена. Например, для Fe–Cu с $G_{Fe} = 81$ ГПа, $b_{Fe} = 0,248$ нм, $h = 0,5$ мкм и $\sigma_0 = 150$ МПа предел текучести будет равным 750 МПа. Установившаяся скорость ползучести равнотолщинных конденсатов Fe–Cu при 600 °C и напряжении 60 МПа в 100 раз меньше таковой чистого железа.

На рис. 6 показана температурная зависимость предела текучести массивных микрослойных конденсатов Mo–Cu с двумя вариантами чередующихся микрослоев молибдена и меди (штриховые линии).

Механические свойства микрослойных конденсатов Ni16Cr5Al–10 об. % NbC и Ni6Al12Mo–23 об. % Mo при 20 °C превосходят значения механических свойств жаропрочного никелевого сплава ЖС6Л, а при 1000 °C приближаются к ним [12]. Можно прогнозировать, что в ближайшем

будущем путем испарения и конденсации неорганических веществ будут получены новые высокопрочные многослойные материалы типа кермет-оксид, карбид-борид и др.

Выводы

1. Рассмотренные экстремумы механических свойств двухфазных неорганических материалов функционально связаны с удельной поверхностью границ зерен и удельной поверхностью межфазных границ.

2. $D = \Lambda$ является условием равенства $S_r = S_m$, что легко подтвердить, приравняв зависимости (2) и (3) с учетом выражения (1).

3. $\Lambda = \lambda$ — условие достижения максимальной удельной межфазной поверхности второй высокомолекулярной фазы S_m , поскольку, согласно зависимостям (1) и (3), $S_m \sim 1/\Lambda$. Значение Λ минимально при $\Lambda = \lambda$. Межфазная граница является эффективным барьером на пути движущихся дислокаций.

4. Слоистые структуры, состоящие из двух чередующихся разнородных слоев одинаковой толщины, демонстрируют размерные эффекты прочности и пластичности при толщине слоев менее 1...2 мкм. Аналогично двухфазным дискретным структурам повышение уровня прочности происходит при введении низкомолекулярного слоя.

5. Представленные закономерности позволяют более целенаправленно «конструировать» структуры и программировать свойства новых материалов.

1. *Edelson B. I., Baldwin W. M.* The effect of second phases on the mechanical properties of alloys // *Trans. ASM.* — 1962. — 55, № 1. — P. 230–250.

Extremums of strength, ductility and hardness of two-phase metallic and non-metallic materials containing nano- and microsized phases were established experimentally. It is shown that the ductility maximum, minimums of strength and hardness are characteristic of materials under the condition of equality of mean grain size D and mean free distance (mean free path) between the second phase particles Λ , i.e. at $D = \Lambda$. Maximums of strength and hardness are achieved when the mean free path Λ is equal to the mean distance between particles λ , i.e. $\Lambda = \lambda$. In microlaminate materials the dimensional effects are manifested at values of alternating layer thickness below 1...2 μm . An interrelation is established between the specific surface of the interphases and extreme values of mechanical properties of two-phase materials.

2. *Ashby M.* The hardening of metals by non-deforming particles // *Z. Metallkunde.* — 1964. — 55, № 1. — P. 5–17.

3. *Corti C. W., Cotterill P., Fitzpatrick G. A.* The evaluation of the interparticle spacing in dispersion alloys // *Intern. Metallurgical Rev.* — 1974. — 19. — P. 77–88.

4. *Movchan B. A.* Dimensional-structural relationships of the strength of twophase polycrystalline inorganic materials // *Mater. Sci. and Eng.* — 1991. — A138. — P. 109–121.

5. *Мовчан Б. А.* Структурные условия максимальной пластичности двухфазных металлических материалов // *Докл. АН СССР.* — 1975. — 223, № 2. — С. 332–335.

6. *Movchan B. A., Lemkey F. D.* Strength, ductility and superplasticity of microcrystalline two-phase materials // *Mater. and Design.* — 1996. — 17, № 3. — P. 141–149.

7. *Мовчан Б. А.* Размерно-структурные условия максимальной прочности и пластичности двухфазных неорганических материалов // *Физика и химия обраб. материалов.* — 1989. — № 1. — С. 96–105.

8. *Чевычелов А. А., Мовчан Б. А.* Структурные условия достижения максимальной прочности и пластичности двухфазных материалов Ве-У и Ве-Al // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1992. — № 4. — С. 154–157.

9. *Мовчан Б. А., Демчишин А. В., Бадиленко Г. Ф.* Максимум пластичности, явления упрочнения и разупрочнения в двухфазных металлических материалах // *Пробл. прочности.* — 1978. — № 2. — С. 61–64.

10. *Мовчан М. Б., Скок Ю. Я.* Зависимость величины зерна и механических свойств от размеров и количества неметаллических включений в литом железе-армко // *Физика и химия обраб. материалов.* — 1980. — № 3. — С. 83–86.

11. *Мовчан М. Б., Ефимов В. А.* Исследование механизма модифицирования первичной структуры литых сплавов дисперсными неметаллическими частицами // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1984. — № 4. — С. 109–116.

12. *Мовчан Б. А.* Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // *Сучасне матеріалознавство: XXI сторіччя.* — Киев: Наук. думка, 1998. — С. 318.

13. *Watanabe T., Shoubu K.* Mechanical properties of hot-pressed TiB₂-ZrO₂ composites // *J. American Ceram. Soc.* — 1985. — 68, № 2. — P. 34–36.

14. *Mechanical properties of pressure-sintered Al₂O₃-ZrC composites / T. Zambetakis, J. L. Guille, B. Willer, M. Daire // J. Mater. Sci.* — 1987. — № 3. — P. 1135–1140.

15. *Patischeider J.* Nanocomposite hard coatings for wear protection // *MRS Bulletin «Superhard Coating Materials».* — 2003. — 28, № 3. — P. 180–183.

Поступила в редакцию 23.07.2008