

Желтякова Ирина Сергеевна

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ
ТИПА МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ И МЕТАЛЛ-ИНТЕРМЕТАЛЛИД**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
профессор, д.т.н.,
член-корреспондент РАН
Карпов Михаил Иванович

Черноголовка 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Анализ научно-технической литературы.....	16
1.1. Слоистые композиты типа металл-металл.....	16
1.2. Технологии получения слоистых композитов.....	17
1.2.1. Плакирование металлами (горячая прокатка, прессование, сварка взрывом).....	18
1.2.2. Магнетронное распыление и осаждение из газовой фазы.....	36
1.2.3. Различные виды спекания (плазменно-искровое спекание SPS), реактивное спекание на воздухе, реактивное спекание в вакууме).....	42
1.3. Выводы.....	45
1.4. Цели и задачи.....	47
Глава 2. Материалы и методы исследования слоистых композитов.....	51
2.1. Материалы исследования.....	51
2.2. Технологии приготовления слоистых композитов.....	52
2.2.1. Метод многократной прокатки.....	53
2.2.2. Технология приготовления слоистых образцов Cu-Nb	54
2.2.3. Технология приготовления слоистых образцов Nb/31-50%NbTi	54
2.2.4. Метод диффузионной сварки под давлением.....	58
2.2.5. Технология приготовления слоистых композитов системы Ti-Al	60
2.2.6. Технология приготовления слоистых композитов системы Ti-Al-Me... ..	64
2.3. Методы исследования структуры.....	67
2.3.1. Изготовление металлографических шлифов	67
2.3.2. Рентгеновские методы исследования	68
2.3.3. Сканирующая и трансмиссионная электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ	69
2.4. Оценка механических свойств.....	71
2.4.1. Методы измерения твердости и микротвердости.....	71
2.4.2. Определение кратковременной прочности при изгибе	72
2.4.3. Испытания на ползучесть при изгибе.	74
2.4.4. Определение трещиностойкости.	76

2.5. Оценка сверхпроводящих свойств	78
Глава 3. Особенности структурно-фазового состояния образцов слоистого композита Cu/Nb.	79
3.1. Результаты электронно-микроскопических исследований	81
3.2. Результаты рентгенофазовых исследований.....	84
3.3. Механические свойства слоистого Cu/Nb-композита.....	89
3.4. Выводы по главе.....	92
Глава 4. Структура и механические свойства слоистых композитов Nb/NbTi	93
4.1. Сплавы Nb–Ti. Краткий литературный обзор	93
4.2. Исследование особенностей структурно-фазового состояния образцов слоистого композита Nb/NbTi.	102
4.2.1. Структура композитов Nb/Nb–50%Ti.	110
4.2.2. Исследование структуры композитов Nb/Nb–31%Ti	112
4.3. Результаты рентгенофазовых исследований.....	123
4.4. Механические свойства образцов слоистых композитов Nb/Nb–31, 50%Ti	124
4.4.1. Механические свойства 1 серии образцов слоистых композитов Nb/(Nb-50 вес %Ti).	126
4.4.2. Механические свойства 2 ой серии образцов слоистых композитов Nb/(Nb-31 вес%Ti).	128
4.5. Исследование сверхпроводящих свойств слоистых композитов Nb/Nb–31 и 50%Ti	132
4.5.1. Сверхпроводящие свойства композитов Nb/Nb–50%Ti	132
4.5.2. Сверхпроводящие свойства композитов Nb/Nb–31%Ti	138
4.6. Выводы по главе.....	142
Глава 5. Структурно-фазовое состояние и механические свойства слоистых композитов Ti/Al	144
5.1. Особенности микроструктуры и химического состава образцов, полученных диффузионной сваркой фольг Ti и Al.....	144
5.1.1. Структурно-фазовое состояние и термическая стабильность структуры композитов после диффузионной сварки.....	145
5.1.2. Результаты механических испытаний	152

5.2. Микроструктура и химический состав композитов, полученных из Ti- и Al- фольг диффузионной сваркой и пакетной прокаткой.....	159
5.2.1. Структурно-фазовое состояние и структура композитов, полученных диффузионной сваркой и холодной прокаткой Ti/Al-пакетов.....	160
5.2.2. Результаты измерений механических свойств композитов, полученных диффузионной сваркой и холодной прокаткой Ti/Al-пакетов.....	169
5.3. Особенности микроструктуры и химического состава легированных композитов Ti–Me/Al–Si, полученных диффузионной сваркой.....	169
5.3.1. Фазовое состояние и термическая стабильность структуры (Ti–Me)/(Al – Si)-композитов.....	170
5.3.2. Результаты механических испытаний композитов Ti–Me/Al–Si	175
5.4. Выводы по главе 5:	181
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	183
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	188
Приложение №1.....	203
Приложение №2.....	204

Введение

Развитие передовых отраслей промышленности, а также непрерывно возрастающие технические требования к свойствам промышленных товаров общего и особого назначения обуславливают необходимость разработки современных конструкционных материалов с повышенными служебными характеристиками и результативных технологий их изготовления. В диссертации экспериментально показывается, что решение ряда технологических задач возможно благодаря применению разрабатываемых в работе изделий из слоистых металлических и интерметаллидных композитов, изготавливаемых по твердофазной технологии.

Слоистые композиты (СК) привлекают к себе огромное внимание, в том числе и потому, что часто становятся обладателями исключительных физико-механических свойств, когда толщина отдельных слоев достигает микро- и наноразмерных величин. Это – технологичность, высокая прочность, коррозионная стойкость, электро- и теплопроводность, жаропрочность, износостойкость, низкая плотность, повышенная твердость и т.д. Заметим, что известное соотношение Холла-Петча, описывающее механические характеристики слоистого композита, применимое к пределу прочности и твердости материала [1,2,3], может выполняться для сплавов и композитов в деформированном состоянии, если в их структуре присутствуют протяженные препятствия для движения дислокаций, например, границы дислокационных ячеек и субзерен [4]. Управлять структурой композита можно с помощью интенсивной пластической деформации и термомеханической обработки.

Используя в слоистых композитах различные по кристаллической структуре и свойствам металлы и сплавы и подвергая композиты деформации в определенном температурно-временном режиме, можно нужным образом изменять их механические свойства.

Развитие научной тематики по слоистым композитам началось в начале 70-х и продолжалось в течение 90-х годов XX-го века. Первые слоистые композиты были

получены O.D. Sherby с соавторами [5] из различных и схожих материалов на основе железа в 1979 г. методом плакирования. Главная цель исследований была в том, чтобы композиты были значительно прочнее, чем их исходные составляющие.

В последние годы область применения слоистых композитов в различных отраслях машиностроения значительно расширилась. Они стали использоваться как материал для изготовления ответственных деталей в конструктивных элементах машин различного назначения – в криогенной и космической технике, самолетостроении, химической и атомной промышленности. Но особенно востребованными они оказались в виде теплоизоляционных и электрических проводов тонкого и большого сечения, а в качестве многожильных сверхпроводящих кабелей круглого и шин прямоугольного сечения они стали незаменимыми. Пример последнему применению стал Большой адронный коллайдер, построенный на границе Швейцарии и Франции. Его магнитная сверхпроводящая система, находящаяся под землей на глубине 100 м в кольцевом тоннеле ускорителя длиной ~ 27 км, была выполнена из сверхпроводящего многожильного NbTi-кабеля (порядка 60 тонн которого были изготовлены в России). Стоимость проекта превышает 10 млрд. долл.

Из сказанного следует, что композиты находили и продолжают находить применение главным образом там, где элементы конструкций и узлов должны в течение длительного времени и с высокой степенью надежности работать в тяжелых условиях внешнего нагружения [6,7]. В связи с этим, задача создания новых функциональных и конструкционных материалов, обладающих уникальным сочетанием физических свойств, приобретает особую важность.

В представленной работе в качестве функциональных материалов рассматриваются слоистые Me/Me-композиты на основе систем Nb–Cu и NbTi–Nb и металл-интерметаллидный композит Ti/Al. МК Nb/Cu является примером прочности на уровне нержавеющей стали [8] при том, что сам он составлен из непрочных по своей природе металлов – меди и ниобия. Композит NbTi/Nb – пример многослойного сверхпроводника с высокой токонесущей способностью, достигаемой без длительного, около 300 часов, низкотемпературного отжига, в

результате которого в сплаве должна выделяться α -фаза. СК Ti/Al – пример жаропрочного композита с интерметаллидным упрочнением.

Несмотря на то, что большая часть публикаций посвящена всевозможным технологиям получения, исследованиям структуры многослойных композитов типа Cu/Ag, Cu/Ni, Fe/Al, Fe/Cu, Fe/Cr, Ti/сталь, композиты металл/интерметалид (к примеру Ni/Al, Nb/Al, Ti/Al, Nb/Si и т.д.) непосредственно после получения и термической обработки, механическим испытаниям на изгиб, сжатие, растяжение, кручение под высоким давлением при комнатной и высоких температурах, многие особенности структурного строения такого рода композитов, характера поведения в различных условиях нагружения и самого разрушения, были раскрыты недостаточно. Нужно отметить, что в этих работах СК, для которых проводилось измерение механических характеристик, имели различные соотношения толщин разнородных по свойствам и структуре слоев металлов. В некоторых работах приводятся данные о реализуемости соотношения Холла-Петча в наноструктурном состоянии, да и те носят неоднозначный характер.

Поэтому исследования вопросов, связанных с влиянием температурно-временных режимов получения композитов и их деформированием на сегодняшний день достаточно актуальны и имеют важное научное и практическое значение.

В последнее время заодно с разработкой и исследованиями процессов твердофазного взаимодействия разнородных металлических составляющих в слоистых композитах активно разрабатываются новые и усовершенствуются уже известные методики их изготовления. Поэтому исследование структуры и механических свойств МК Nb/Cu, NbTi/Nb и Ti/Al после деформационных и термических воздействий является актуальной задачей. Заодно с этим для первых двух композитов уместно проверить выполнимость известного соотношения Холла-Петча от начала деформации прокаткой до их наноструктурного состояния.

Актуальность работы подтверждается поддержкой исследований следующими грантами.

- Проект РФФИ № 05-02-209-а «Получение, исследование структуры и свойств наноразмерных многослойных металлических композитов».
- Проект РФФИ № 08-02-01028-а «Механизмы пластической деформации: изучение особенностей пластического течения металлов в наноструктурном состоянии».
- Проект РФФИ №11-02-00501-а «Нано- и микроструктурные многослойные композиты, содержащие слои интерметаллидов».
- Проект РФФИ 13-03-12220 офи_м «Жаропрочные материалы нового поколения естественные и искусственные композиты на основе сплавов систем ниобий-кремний, ниобий-алюминий, титан-алюминий с интерметаллидным упрочнением».
- Программа РАН «Наноструктуры».

Цели и задачи работы

Цель диссертационной работы заключается в разработке составов, технологий получения и исследования структуры и свойств функциональных слоистых композитов типа металл-металл Nb/Cu и NbTi/Nb и типа металл-интерметаллид в системе Ti-Al, с присущими каждому из них эксплуатационными свойствами.

Выбранные композиции представляют собой материалы, состоящие из металлов с различной кристаллической структурой: ОЦК-ГЦК - Nb-Cu; ОЦК-ОЦК – NbTi-Nb и сложная система: металл-интерметаллид Ti-Ti_xAl_y.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Разработать лабораторные технологии получения слоистых композитов типа металл-металл на основе систем Nb-Cu и NbTi-Nb, используя метод многократной пакетной прокатки (МПП) вплоть до наноразмерных толщин отдельных слоев, и слоистых композитов типа металл-интерметаллид на основе системы Ti-Ti_xAl_y, используя метод диффузионной сварки (ДС) под давлением, а также комбинацию ДС и пакетной прокатки.

2. Исследовать структуру и микротвердость слоистого композита (наноламината) Nb/Cu в зависимости от степени деформации при прокатке и от

величины $t^{-1/2}$, где t – толщина слоя, вплоть до 3-го технологического цикла. С помощью текстурного анализа определить возможные механизмы характера упрочнения.

3. Исследовать микроструктуру, механические (твердость, пределы текучести и прочности при испытаниях на растяжение) и сверхпроводящие свойства (критическую плотность тока и ее анизотропию от толщины NbTi-слоя) слоистых композитов NbTi/Nb со слоями из сплавов Nb-31 и 50 масс.%Ti. Выявить особенности пластической деформации композитов при прокатке.

4. Оценить выполнимость соотношения Холла-Петча для механических свойств слоистых металл-металлических композитов вплоть до наноразмерных толщин их слоев.

5. Установить корреляцию изменения фазового состава структуры, механических свойств слоистого композита на основе системы Ti-Al от соотношения t_{Ti}/t_{Al} , где t_{Ti} и t_{Al} – соответственно толщины Ti- и Al-слоев и от параметров его получения при ДС – температуры, времени и давления.

6. Для слоистых композитов систем Ti-Al и (Ti-Me)/(Al-Si) (где Me – Mo, Nb и Zr) исследовать влияния отжига на их микроструктуру и механические свойства (кратковременную прочность при температурах в диапазоне 20, 650–900°C, ползучесть при испытаниях на изгиб при температуре 700°C, трещиностойкость при 20°C), дать оценку влиянию циркония, молибдена и ниобия на микроструктуру и механические характеристики СК Ti-Me/Al-Si.

Основные положения, выносимые на защиту:

Новые обобщенные данные о толщине слоев в слоистых композитах Nb/Cu и NbTi/Nb, как основном структурном факторе, определяющем их механические свойства.

Результаты исследования особенностей пластической деформации слоистых композитов Nb/Cu при прокатке.

Экспериментальные результаты, свидетельствующие, что величина твердости слоистых композитов Nb/Cu и NbTi/Nb при их холодной прокатке

зависит от толщины слоев согласно закону (соотношению) Холла-Петча, если вместо размера зерна использовать их толщину.

Результаты проверки соотношения Холла-Петча для композита NbTi/Nb, когда толщина слоев изменяется не в процессе прокатки, а регулируется на конечном продукте за счет изменения его конструкции.

Экспериментальные данные, свидетельствующие о влиянии направления и величины внешнего магнитного поля на критическую плотность сверхпроводящего тока для СК NbTi/Nb.

Результат того, что анизотропия и критическая плотность тока СК NbTi/Nb монотонно увеличиваются с уменьшением расчетной толщины слоев деформируемого сплава NbTi при параллельной ориентации магнитного поля к плоскости композита, чем в случае перпендикулярной ориентации поля.

Результаты исследования влияния легирования (содержание Al, его интерметаллических соединений с титаном, Mo, Nb, Zr) на формирование структурно-фазового состава СК на основе систем Ti-Al и Ti-Al-Me и их механические свойства.

Экспериментальные результаты измерения прочности СК Ti/Al и Ti-Me/Al-Si на изгиб при различных температурах.

Экспериментальные результаты оценки скорости деформации ползучести полученных слоистых композитов, упрочненных алюминидом титана, и слоистых композитов, состоящих из чередуемых лент титанового и алюминиевого сплавов, полученных ДС под давлением.

Научная новизна работы заключается в расширении и углублении представлений о выполнимости соотношения Холла-Петча для композитов со слоистыми структурами, докатанных до наноструктурного размера, типа металл-металл Nb-Cu, NbTi-Nb и для композитов с интерметаллидным упрочнением на основе системы Ti-Al.

1. Для получения СК типа металл-металл Nb/Cu и NbTi/Nb разработан метод пакетной прокатки, состоящий из двух и более циклов, каждый из которых состоит из такой последовательности операций: сборки пакета, горячей прокатки в вакууме

при температуре до 950°C и прокатку на воздухе при комнатной температуре. Удовлетворительное сцепление или, так называемое, «схватывание» составляющих пакет металлических фольг обеспечивалось, во-первых, на начальном этапе обезжириванием в ацетоне и зачисткой их поверхностей металлическими щетками и, во-вторых, температурой и степенью деформации за один проход при последующей горячей прокатке пакета.

2. Показано, что упрочнение обоих композитов в процессе прокатки осуществляется в соответствии с соотношением Холла-Петча для твердости HV, пределов текучести $\sigma_{0,1}$ и $\sigma_{0,2}$ и предела прочности σ_b . Для Nb/Cu-композита оно прослеживается в диапазоне деформации, соответствующей толщинам слоев от 340 до 5 нм. Для композита со сплавом Nb–31 масс.%Ti – в диапазоне толщин от ~140 до 5 нм для твердости. Для примера можно привести соотношение Холла-Петча $HV \sim 1/t^{1/2}$, отражающее рост твердости при прокатке для композита NbTi/Nb с 50% масс.Ti: $HV = 1688 + 2125/\sqrt{t}$ [МПа] в диапазоне толщин составляющих его слоев от 80 до 5 нм.

3. Высказано предположение, что ответственными за изменение текстуры и понижение характеристик упрочнения композита NbTi/Nb при прокатке в диапазоне толщин от 25 до 5 нм являются процессы, происходящие на межфазных границах – аккомодация сдвигов в соседних слоях.

4. Для сверхпроводящих композитов NbTi/Nb измерены зависимости критического тока I_c от магнитного поля H сверхпроводящего соленоида. Измерения проводили при параллельной $H \parallel (ab)$ и перпендикулярной $H \perp (ab)$ ориентации плоскости слоев композита (ab) относительно H . Полученная аномально большая величина анизотропии критического тока $I_{c\parallel}/I_{c\perp}$ является следствием закрепления сверхпроводящих вихрей исключительно в Nb-слоях, которые переходят в нормальное состояние уже в магнитных полях много меньше 1 Тл. Это свидетельствует о том, что Nb-слои в наноразмерном диапазоне являются эффективными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей.

5. Установлено, что предпочтительной лабораторной схемой получения слоистых композитов типа металл-интерметаллид Ti/Al и TiMe/Al, по сравнению с

горячей вакуумной прокаткой, является диффузионная сварка (ДС) под давлением. Это – простой и результативный метод для сварки-сцепления двух различных по свойствам металлов. Более того в процессе ДС происходит образование упрочняющего интерметаллического слоя титана с алюминием, то есть сварка пакета (собственно получение композита) происходит заодно с его упрочнением. Наилучшие прочностные характеристики получаются на образцах композита Ti/Al с отношением толщин t титана и алюминия t_{Ti}/t_{Al} , равном 1, при следующих режимах ДС: 500°C при 1,38 МПа + 1050°C при 14,28 МПа с суммарным временем выдержки в течение 1,5 ч. Слоистая структура Ti/Al-композита определялась взаимной диффузией титана и алюминия и соотношением t_{Ti}/t_{Al} .

6. Лучшими сочетаниями значений кратковременной прочности при 20 и 700–800°C в каждой из исследуемых серий были композиты с большими объемными содержаниями упрочняющей фазы: Ti/(Al–Si)-композиты с отношениями $t_{Ti}/t_{Al} = 1,25$ и $1,67$ 1-й серии, $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$ и $3,3$ 2-й серии и (Ti–Me)/(Al–Si)-композиты с отношением $t_{Ti-Me}/t_{Al-Si} = 2,6$.

Практическая значимость:

Разработана технология получения слоистых композитов Nb/Cu и NbTi/Nb методом многократной пакетной прокатки.

Разработана лабораторная технология изготовления слоистых композитов типа металл-интерметаллид Ti/Al и TiMe/Al методом диффузионной сварки под давлением.

Разработан и запатентован способ изготовления многослойного ленточного наноструктурного композита на основе сверхпроводящего сплава ниобий-титан с высокой критической плотностью тока, предназначенного для создания обмоток сверхпроводящих магнитов [9].

Разработан и запатентован многослойный ленточный наноструктурный композит на основе сверхпроводящего сплава ниобий-титан с конструктивной (инженерной) критической плотностью тока, равной $5,8 \cdot 10^4$ А/см² в магнитном поле 6 Тл, который может быть использован для создания магнитной системы

медицинских томографов, где в связи с человеческим фактором требуется высокая степень надежности [10].

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов диссертационной работы обусловлена использованием современного испытательного и аналитического оборудования и подтверждена значительным количеством экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования структуры, фазового состава и оценки свойств изучаемых многослойных композитов; а также результатами статистической обработки экспериментов и сопоставлением полученных в диссертации результатов с данными других авторов, соответствием результатов экспериментальных исследований современным представлениям о структуре и свойствах многослойных композитов на основе ниобия и меди, ниобий-титана и ниобия, титана и алюминия.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались на:

10-й Международной конференции «Высокие давления-2008. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Судак, Крым, Украина, 2008),

V, VIII и IX международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2008, 2014, 2016),

Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, Беларусь, 25-29 мая 2009 г.),

17 Plansee Seminar – International Conference on Refractory Metals and Hard Materials (Austria, 2009),

VII-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур. ПРОСТ 2014» (Москва, 2014),

Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2014),

Конференции «XXI Петербургские чтения по проблемам прочности к 100-летию со дня рождения Л. М. Качанова и Ю.Н. Работнова (Санкт-Петербург, 2014),

Конференции «Проблемы и перспективы развития металлматричных композиционных материалов» (Москва, 2014),

XII-й International Congress Machines, Technologies, Materials (Varna, Bulgaria, 2015),

5-й Международная конференция «HighMatTech» (Киев, Украина, 2015),

XIII-й Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и техно-логии» (Казань, 2015),

Пятой Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии» (Ижевск, 2015),

Шестой, восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015, 2017),

XIX-й Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015),

VI-й Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2015),

Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015),

11-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2015),

VIII-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2016),

LVII-й, LVIII-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь, 2016, Пермь, 2017),

XX-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016),

VI-й Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 2016),

XIV-й Всероссийской с международным участием Школе-семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова (Черноголовка, 2016),

III-й Всероссийской научно-технической конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» (Москва, 2016),

VIII-й Международной школе с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2017),

Международном форуме «Техноюнити–Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники» (Москва, Зеленоград, 2017),

Седьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2017),

XIV-й Российской ежегодной конференции "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 2017),

Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Брест, 2019).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 патента, а также сделаны 24 доклада и публикации в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 204 страницах, иллюстрировано 116 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы включает 150 источников.

Глава 1. Анализ научно-технической литературы.

Слоистые композиты – это класс композиционных материалов, состоящих из слоев двух и более компонентов, таких как металл или сплав, неметалл, проводник, сверхпроводник, интерметаллид. Каждый из композитов обладает своим уникальным комплексом физико-механических свойств, вследствие чего они находят применение в различных отраслях промышленности – судостроении, авто и тракторостроении, приборостроении, металлургической, горнодобывающей, нефтяной, энергетической, сельскохозяйственной и др. отраслях машиностроения. Сочетание разнородных компонентов приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из компонентов. Варьируя состав композита, соотношение между компонентами, ориентацию основного компонента, получают широкий спектр материалов с требуемым набором эксплуатационных свойств. Свойства слоистых композитов, в свою очередь, определяются характером и закономерностями формирования структуры металлов, особенно в зоне их соединения. Комплекс механических свойств становится возможным за счет формирования структуры слоистого типа.

Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам и в тоже время композиты легче их. Использование многослойных композитов обычно позволяет уменьшить массу всей конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

Слоистые композиты могут служить модельным материалом для изготовления изделий ответственного назначения, таких как опоры трубопроводов, уплотнители кожуха, статор компрессора, воздушные фильтры камеры низкого давления, детали сопла, лопаток компрессора, корпуса турбины авиационных двигателей и т. д.

1.1. Слоистые композиты типа металл-металл

Слоистые композиты металл-металл могут состоять совершенно из различных по структуре и свойствам металлов или сплавов. По сравнению со сплавами того же элементного состава, они призваны обладать более лучшими эксплуатационными свойствами, включая трещиностойкость, поведение при

разрушении и ударе, износостойкость, коррозионную стойкость, а в отдельных случаях даже обеспечивать повышенную пластичность материалам, известными своей хрупкостью.

В СК металл-металлического типа все слои связаны в одно целое отдельными межфазными границами, но вместе с тем и разделены ими.

1.2. Технологии получения слоистых композитов

Слоистые композиты можно получать несколькими технологическими схемами. Основные из них подразделены на три группы: твердофазные, жидкофазные и осаднения. Твердофазные способы заключаются в предварительном совмещении армирующего компонента и основного металла и их последующем компактировании в изделие с помощью горячего прессования,ковки, прокатки, диффузионной сварки, экструзии и других методов. Для изготовления многослойных композитов, армированных высокопрочными частицами, непрерывными и фрагментированными волокнами применяются твердофазные способы порошковой металлургии.

Наиболее удобным, с точки зрения производительности, процессом получения многослойных композитов методом твердофазного совмещения является технология непрерывного формования с использованием прокатки или диффузионной сварки. По этой технологии с использованием прокатного стана или установки диффузионной сварки получают прокатанную слоистую ленту или компактный многослойный композит.

Основным способом изготовления слоистых композитов, в результате которого образуется соединение в твердой фазе, считается сварка взрывом. Данный метод не требует нагрева перед деформацией, что позволяет сохранить практически исходную прочность армирующих волокон. Сварка взрывом применяется для изготовления многослойных листов, полос, армированных волокнами. Основными проблемами, возникающими при плакировании взрывом, являются появление непроваров по периметру и растрескивание свариваемых пластин, что особенно характерно при соединении толстолистовых крупногабаритных изделий.

Распространенным методом изготовления СК является литое плакирование или заливка твердых армирующих элементов, размещенных и предварительно закрепленных в изложнице или литейной форме, жидким металлом покрытий. Это – электролитическое осаждение, осаждение из газовой фазы, плазменное распыление, вакуумный и эмиссионный методы.

Получили развитие также магнетронные методы получения слоистых композитов нанесением на подложку чередующихся слоев металла или сплава и армирующего компонента. В этом способе слои, формирующие многослойные композиты, создаются последовательно, путем переноса компонентов материала на атомном или молекулярном уровнях из отдельных источников.

1.2.1. Плакирование металлами (горячая прокатка, прессование, сварка взрывом)

В начале 70-х годов слоистые композиты начали изготавливать металлоплакированием (cladding – способы и технологии, обеспечивающие послойное соединение металлов и сплавов с образованием многослойного материала). Для получения многослойных композитов используются такие технологии плакирования металлических, керамических и полимерных материалов, как горячая и холодная прокатка, прессование, двухслойное литье, плакирование взрывом, наплавка плакирующего слоя и др. [11].

Один из способов плакирования заключается в совместной горячей прокатке или волочении основного и защитного металлов. Сваривание двух различных металлов и, таким образом, образование слоистого композита осуществлялось вследствие их взаимной термодиффузии под влиянием деформации заранее составленной из них заготовки [12].

Для плакирования применяются металлы и сплавы, обладающие хорошей свариваемостью. Это – углеродистые и кислотоустойчивые стали, дюралюмины, сплавы меди. В качестве защитного покрытия используют алюминий, тантал, молибден, титан, никель, нержавеющие стали. Целью плакирования является создание на поверхности защищаемой детали слоя материала с более высокими эксплуатационными свойствами – высокой прочностью и коррозионной

стойкостью. Недостатки плакирования – дороговизна и ускоренная коррозия в зоне сваренных швов.

В 80–90-е годы вышли статьи, посвященные плакированию сталей различными металлами и сплавами с целью усиления их механических свойств. В работе [5] O.D. Sherby с соавторами были показаны осуществимость твердофазного плакирования при температурах ниже температуры эвтектоидного превращения, равной 727 °С, подобных и других железосодержащих сплавов с широким диапазоном концентраций углерода, а также преимущества плакирования при низких температурах.

Пакеты из пластины толщиной от 2 до 4 мм в количестве от 2 до 25 штук сваривали двумя способами. Первый – это теплое прессование под давлением 69 МПа при температуре 650°С на воздухе, в вакууме или защитной атмосфере в течение от 30 минут до нескольких часов. Затем композиты подвергались либо ковке при температуре или изотермической прокатке с обжатием 5–10% за проход и отжигами между проходами. Второй способ – сварка пакетов, собранных из большого числа тонких пластин и предварительно заваренных по периферии электронным лучом в вакууме, прокаткой при температуре 650 °С с обжатиями около 3–10% за проход с отжигами между проходами. Было установлено, что схватывание различных по составу пластин возможно, если один из наборов железосодержащих пластин обладает повышенной пластичностью.

В работе [13] описано твердофазное диффузионное схватывание чистого титана с нержавеющей сталью 304 через медную прослойку толщиной 0,3 мм, проводившееся в температурном интервале 850–950°С в течение 1,5 ч под действием одноосной нагрузки 3 МПа в вакууме. Целью исследования было влияния температуры сварки на микроструктуру границ и деформационные свойства собранных пакетов. При температурах 850 и 900°С сформировались продукты тройной диаграммы Fe–Cu–Ti на обоих диффузионных границах. При повышении температуры сварки до 950°С наблюдалось ослабление силы связи между титаном и сталью из-за образования хрупкой интерметаллической фазы Fe с Ti. Максимальная прочность связи, равная ~318 МПа, и деформация до

разрушения, равная $\sim 8,5\%$, получены для пакета, сваренного при 900°C . Это происходило благодаря лучшему схватыванию титана и стали по соприкасающимся поверхностям. С увеличением температуры сварки до 950°C прочность связи между компонентами падала вследствие образования на границе раздела хрупких интерметаллидов.

Целью авторов работы [14] было создание тонких композитных фольг из листов железо - алюминиевого сплава и листов хром-молибденовой стали методом плакирования с использованием их совместной прокатки при 873 или 1273 К. При этом контролировался состав (Fe–Al)-сплава (Fe–14 и 20 ат.%Al), и оценивалась деформационная способность полученного композита. Способность композита деформироваться оценивалась по испытаниям на 3-точечный изгиб при комнатной температуре. Независимо от состава (Fe–Al)-сплава композитные пластины, сваренные прокаткой при 1273 К, обладали более высокой деформируемостью, чем те же композитные пластины, полученные при 873 К. Затем пластины прокатывались в тонкую ленту при комнатной температуре до толщины 0,12 мм и длиной до 670 мм, что соответствовало деформации 99,8%. Текстура плакированных прокаткой композитов становилась более острой с увеличением степени деформации и уменьшением содержания алюминия в сплаве Fe–Al.

В работе [15] пакет, собранный из алюминиевых и стальных ленточных элементов, прокатывали с целью получения многослойного композита с улучшенными свойствами и исследовали влияние температуры и времени последующего отжига на слоистую структуру и механические свойства этого композита. Локальные уменьшения толщины и разрывы стальных слоев происходили уже на 2 цикле пакетной прокатки, вследствие различия способности деформироваться алюминиевых и стальных слоев. Значения микротвердости обоих слоев резко повышались на начальных стадиях совместной прокатки, но затем для стали микротвердость сохраняла постоянные значения, а для алюминия она медленно возрастала. Термическая обработка при 500°C приводила к образованию интерметаллических фаз на границах стального и Al-слоев, что, как и ожидалось, вызывало снижение прочности при испытаниях на растяжение и предела

текучести. При увеличении времени отжига увеличивалась толщина интерметаллической фазы и, как следствие, уменьшалось относительное удлинение.

В [16] описывается многослойный композит NbTi/Nb/Cu на основе сверхпроводящего сплава Nb–50 масс. % Ti в форме многослойной шины толщиной 1 мм и внутри полых многослойных кабелей. Шины получали последовательными горячей и холодной прокатками плоских многослойных пакетов. Кабели получали глубокой вытяжкой и волочением специально собранных трубчатых цилиндрических заготовок.

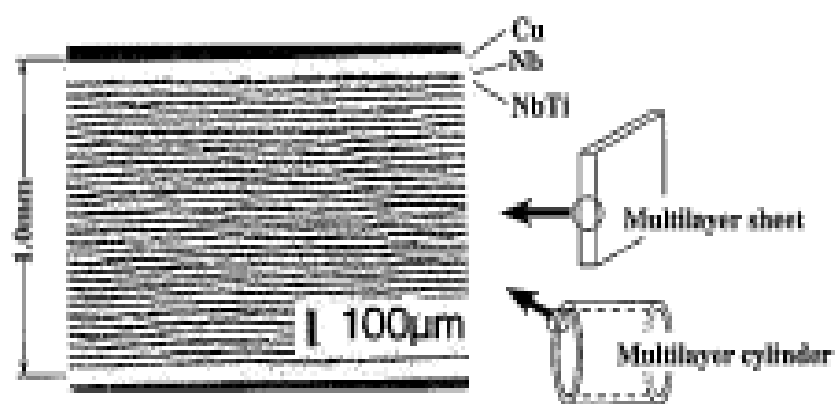


Рисунок.1. 1.Макроструктура поперечного сечения многослойного листового цилиндра

Оба композита в сечении имели многослойную структуру (Рисунок.1. 1), в которой чередовались NbTi- и Nb-слои. Тонкий периферийный барьерный слой ниобия, вставленный между наружными слоями меди и внутренним объемом из чередующихся слоев NbTi и Nb, использовался для предотвращения диффузии титана в стабилизирующий медный слой при нагревах в процессе получения композита. В окончательном варианте композит имел толщину 0,75 мм. Толщина NbTi- слоя при этом – 8 мкм.

Лучшие значения критической плотности сверхпроводящего композита после термической обработки при 350 °С в течение 672 ч в магнитном поле 4 Т, составило $1,58 \cdot 10^5$ А/см².

Горячая и холодная прокатки.

Прокатка – это метод обработки металлов давлением, при котором заготовка принимает нужные форму и размеры при пропускании ее между двумя вращающимися валами (валками). Установленный зазор между валками должен быть меньше толщины заготовки. Для облегчения процесса обжатия заготовки нагревают.

Прокатка относится, пожалуй, к одному из самых распространенных видов обработки металлов давлением. Более 80% получаемой стали подвергается прокатке для получения заготовок. Изделия, полученные прокаткой, приобретают внутренние напряжения из-за искажения деформацией кристаллической решетки в процессе обжатия. Для устранения напряжений, которые могут привести к нежелательному разрушению изделия, применяется термическая обработка.

Распространенным термомеханическим способом плакирования является горячая прокатка. На поверхность металла, подвергающегося плакированию, накладывают листы другого металла или сплава. При прокатке на границе раздела двух разнородных металлов образуются атомно-чистые (ювенильные) поверхности, инициирующие между соприкасающимися металлическими поверхностями «эффект схватывания», который и обеспечивает их прочное сцепление. Следует отметить, что эффект схватывания проявляется также в случае двух однородных металлических поверхностей.

Горячая прокатка происходит при температурах 60% и более от $T_{пл}$ металла. При повышенной температуре металл снижает свою прочность, что дает возможность снижать усилия, необходимые для его пластического деформирования. Непосредственно в ходе деформирования металла происходит его рекристаллизация с постоянным образованием новых зерен, что обеспечивает металлу выдерживать большие деформации без разрушения.

Холодной прокаткой называют пластическое деформирование металла при комнатной температуре. Явления, характерные для холодной обработки, происходят, когда металл деформируют при температурах ~30% и ниже от его абсолютной температуры плавления. В ходе холодной обработки в металле

возникает все увеличивающееся количество дислокаций. Скопления дислокаций вызывает упрочнение металла – наклеп или деформационное упрочнение. При деформационном упрочнении прочность металла с ростом деформации увеличивается.

Авторы в работе [17] исследовали влияние расслоения на ударную вязкость многослойного композиционного материала из 70 чередующихся слоев высокоуглеродистой и мягкой сталей, изготовленного за 2 этапа с применением горячей прокатки. Преследовалась цель получить 2 типа границ раздела. Сначала собирали многослойный пакет из отрезков высокоуглеродистой и мягкой сталей и прокатывали его при 795 °С. Полученную заготовку разрезали на 10 частей и формировали новый пакет, который прокатывали с нагревом при 760 °С за несколько проходов до толщины 11 мм. Механические испытания показали, что границы раздела, склонные к расслоению, имеют ограниченную вязкость, способствуют отклонениям трещин от прямолинейного распространения, их ветвлению и стимулирует их перезарождение. Границы же раздела между блоками ограничивают их вязкость.

В работе [18] низкоуглеродистую сталь плакировали аустенитной нержавеющей сталью посредством горячей прокатки. Вследствие диффузии углерода между плакируемым слоем и основным металлом образовалась промежуточная зона с неоднородной структурой. Значения микротвердости сваренных пластин были выше, чем у таких же пластин в исходном состоянии, вследствие деформационного упрочнения при плакировании. Испытания образцов полученного стального биметалла на растяжение показали, что он имел высокую прочность. Исходя из результатов испытаний на разрыв, изгиб и ударную вязкость сделан вывод, что механические свойства листовой низкоуглеродистой стали могут быть значительно улучшены плакированием ее поверхности тонким слоем аустенитной нержавеющей стали.

Авторы работы [19] приводят данные по исследованию структуры и механических свойств металлических наноламинатов, состоящих из чередующихся слоев Fe-Fe, Cu-Ni и Cu-Nb, которые получали способом,

основанным на компактировании методом вакуумной горячей прокатки. В частности, на примере композита Cu/Nb, состоящем из 32768 слоев ниобия и меди, показано, что при холодной прокатке в интервале толщин слоев от 200 до 11 нм твердость композита возрастает с деформацией линейно, а не по корневой параболе, как это происходит у металлов с обычной структурой.

В работе [20] структурные изменения, происходившие в многослойном Cu/Nb-композите с наноразмерной толщиной слоев, при температурах в интервале от 200 до 400°C объяснялись перестройкой дислокационной структуры Cu- и Nb-слоев. Поэтому попутно отмечалось, что и при 600°C и выше структурная перестройка этого композита должна быть связана с диффузией вдоль межфазных границ, где диффузионная подвижность атомов меди и ниобия может быть одинаково высокой из-за стимулирующего действия меди. Так как толщины слоев ниобия и меди сильно изменяются, то можно ожидать, что диффузионные потоки меди будут направляться вдоль слоя из тонкого его участка в более толстый. В итоге будет осуществляться рост зерен и меди, и ниобия по типу собирательной рекристаллизации, а диффузия будет идти по границам между слоями.

Структура Cu/Nb-композита после отжига при 600 и 1000 °C исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии [20]. Отжики при этих температурах приводят к нарушению сплошности Cu- и Nb-слоев и образованию зернистой структуры из зерен меди и ниобия, содержащих включения соответственно ниобия и меди меньших размеров. После отжига при 1000°C формировалась так называемая «ковровая» структура, состоявшая из зерен ниобия и меди прямоугольной формы толщиной 200–400 и длиной 1000 нм и более. Размер Nb- и Cu-включений в них изменялся в пределах от 4 до 10 нм. Формирование ковровой структуры обычно инициируется активационной диффузией атомов меди и ниобия вдоль межфазных границ из тонких участков слоя к более толстым.

Изменение полуширины рентгеновских линий (211) ниобия и (220) меди после отжигов в температурном интервале от 20 до 1000 °C приведено в [20]. Можно заметить, что обе кривые изменяются почти параллельно друг другу во всех трёх температурных интервалах. Наиболее значимое изменение полуширины

происходит в интервале 400–600°C. Температура 400°C соответствует началу рекристаллизации в меди и после отжига при 600 °C она должна быть уже полностью рекристаллизованной. В ниобии в этом температурном интервале происходит дислокационный возврат и только при 1100°C начинается его рекристаллизация.

Исходя из вышеизложенного, динамики изменения структуры в обоих слоях совпадают, хотя у массивного нагартованного ниобия она должна быть сдвинута на 200–300°C в область более высоких температур.

Накопительная пакетная прокатка. Особо можно выделить работы, посвященные приготовлению слоистых композитов с помощью накопительной пакетной прокатки (НПП). В подобных работах принято исследовать изменение микроструктуры и контролировать физико-механические параметры композитов в зависимости от количества циклов, которых может быть до 10 штук. НПП успешно применяется для изготовления слоистых композитов, компонентами которых являются хорошо деформируемые металлы или сплавы. К таким можно отнести нанокompозиты Cu/Nb [21, 22], Cu/Ag [23], Cu/Zn [24].

Слоистые Cu/Nb-композиты, исследуемые в работе [21], имели, пожалуй, самый широкий диапазон изменения толщины слоев меди и ниобия h – от 0,7 мкм до 7 нм. По мере уменьшения h твердость композитов повышалась с 1,8 (при $h = 0,7$ мкм) до 4,5 ГПа (при $h = 7$ нм).

Твердость композитов по мере снижения толщины слоя от 700 до 7 нм увеличивалась с 1,8 до 4,5 ГПа. Предел прочности при испытаниях на растяжении слоистого нанокompозита толщиной слоев 58 нм составлял 1 ГПа и повышался до 1,78 ГПа при $h = 18$ нм.

Представляют интерес результаты, полученные в работе [22]. Наноламинаты Cu/Nb со слоями толщиной 18 нм после НПП подвергались большим деформациям методом кручения под высоким давлением при комнатной температуре. Микроструктурные исследования показали, что слоистая морфология композита противостояла кручению вплоть до относительной деформации ε , равной ~ 11 . По мере дальнейшей деформации кручением характерная для кручения 3-х мерная

микроструктура замещала исходную слоистую структуру композита. Средний размер зерна меди и ниобия при $\varepsilon = 286$ уменьшился до 5 нм. Было показано, что в приграничных областях происходит растворение Nb в Cu (до 1,5 ат.%) и растворение Cu в Nb (до 10 ат.%), но образование новых фаз, в том числе аморфных, в композите не наблюдалось.

Нанокompозитные «многослойки» Cu/Ag [23] исследовали с целью оценки возможности их использования в специальных электротехнических устройствах, где требовалось обеспечить проводнику высокую прочность и при этом сохранить высокую электропроводность, сопоставимую с таковой для отдельных проводников из меди и серебра. Ультратонкие зеренные структуры наблюдались в Cu/Ag- композитах уже после 5 цикла НПП.

Составленные из непрочных по отдельности отрезков лент меди и серебра толщиной соответственно 200 и 100 мкм, Cu/Ag-композиты после 9-го цикла НПП имели предел прочности на растяжение 660 и 640 МПа, если толщина «многослойки» составлял соответственно 0,2 и 0,1 мм. Это в несколько раз превышало предел прочности отдельных лент меди или серебра. Целостность слоев сохранялась благодаря высокой деформационной способности каждого из компонентов. По-видимому, это обеспечивало композиту электропроводность не хуже, чем в массивных проводниках из меди и серебра.

Однако, незначительное увеличение электрического сопротивления в образцах с исходной толщиной слоев серебра, равной 100 мкм, по сравнению с композитом из Ag-фольг толщиной 200 мкм, все-таки имело место. Понижение электропроводности объяснялось рассеянием электронов проводимости на поверхностях раздела между слоями, плотность которых достигла некоторой критического значения.

В работе [24] изучается микроструктура многослойных микрокомпозитов Cu/Zn, полученных за 8 циклов НПП, и приводятся результаты измерений микротвердости HV отдельных Cu- и Zn-слоев и прочностных испытаний на растяжение после каждого цикла НПП. Пакет для 1-го цикла составлялся из Cu- и Zn-полос размером $50 \times 150 \text{ мм}^2$, отожженных при 500°C в течение 1 ч для меди и

при 150 °С в течение 30 мин для цинка. Отожженные полоски промывали ацетоном и для придания их поверхности шероховатости зачищали проволочными щетками. Пакет собирали, чередуя две Cu- и одну Zn-полоски толщиной 1 мм. Вначале его прокатывали при комнатной температуре с обжатием 57% за один проход. Далее его разрезали на 2 части, снова зачищали, складывали и фиксировали по краям медной проволокой. Схватывание такой 2-слойной сборки осуществлялось прокаткой при комнатной температуре с 50 % обжатием. Такое повторялось подряд 8 раз. Поверхность контакта между слоями сохранялась прямолинейность 3 цикла. После 4-го цикла появлялись локальные утончения слоев, а поверхности раздела приобретали волнистый характер. После 5-го цикла медные слои утончались ещё более, создавая в микроструктуре линзоподобные фрагменты. Кроме того, в структуре композита в течение НПП наблюдалось образование интерметаллида CuZn_5 , микротрещин на границах раздела и пор Киркиндала в цинковом слое. В зависимости от номера цикла прочность при растяжении сначала повышалась до максимального значения 280 МПа и затем падала, твердости обоих слоев увеличивались. На ранних стадиях НПП в обоих слоях можно было наблюдать дефекты «ямочного» характера.

Сочетание прокатки и давления при температуре. Металлические слоистые композиты со структурными компонентами нанометрового масштаба привлекают к себе внимание исследователей своими уникальными свойствами, присущими наноразмерной структуре, и перспективой их практического применения. Традиционно такие многослойные композиты изготавливались одним из методов осаждения «слой на слой». Способ же повторяющихся операций прессования и прокатки, позволяет изготавливать многослойные структуры из твердых металлических порошков и листов. Здесь под операцией прессования понимается воздействие давлением на пакет, находящийся между двумя пуансонами. По сути – это диффузионная сварка под давлением.

Наноразмерные металлические «многослойки» Fe/Ag [25], известные большим магнитосопротивлением, получали за 3 цикла, каждый из которых состоял из прессования при 573 К в вакууме и прокатки на воздухе с

промежуточными 1-часовыми отжигами при 873 К. Измерение магнитного сопротивления полученного композита проводилось при 5 К при пропускании электрического тока i перпендикулярно ($\perp$) и параллельно ($\parallel$) плоскости слоев (ab). В композите с толщиной Ag-слоя ~ 10 нм наблюдалось гигантское магнитосопротивление, равное 13%, при $i \perp (ab)$. При $i \parallel (ab)$ оно равнялось 4 %. Наблюдалась явная зависимость между толщиной Ag-слоя и соотношением магнитосопротивлений. Критическая толщина слоя, демонстрирующая такое магнитосопротивление, равнялась 100 нм. Используя многократное повторение циклов из диффузионной сварки-прессования в вакууме и прокатки, в работах [26, 27, 28] получали наноламинаты Fe/Ag и Fe/Cu с толщинами слоев 20 нм с целью исследования их магнитосопротивления. На образцах Fe–Cu был получен магниторезистивный эффект, подобный обнаруженному на таком же наноламинате, изготовленном CVD (chemical vapor deposition). Данный результат говорит о перспективности чисто металлургических приемов для получения массивных магниторезистивных наноламинатов. Их производительность значительно превышает возможности CVD-метода [20].

В работе [26] из фольг железа и меди – металлов, не отличающихся высокими прочностями, – были получены высокопрочные слоистые Fe/Cu- нанокомпозиты. Использовали 3 цикла. Цикл состоял из прессования при 673 К в вакууме и прокатки при комнатной температуре с промежуточными отжигами при 873 К в течение 1 ч тоже в вакууме. По мере уменьшения толщины слоев прочность, измеренная при комнатной температуре, повышалась и до максимального значения, равного 1,57 ГПа при относительном удлинении $\sim 0,75\%$.

Этим же методом из хорошо деформируемых при комнатной температуре металлов получали также композиты Cu/Nb с объемными содержанием ниобия 15,6%, 25% и 36,3% [27] и Ti/Al [28]. Наноразмерный диапазон толщины слоев Cu и Nb наступал после относительных деформаций 99,98%. Тогда же наблюдался и резкий подъем значений прочности, сравнимых с прочностью нержавеющей стали. Относительное удлинение испытываемых образцов повышалось с возрастанием количества циклов «прессование + прокатка» и с понижением объемной доли

ниобия. Если последнее можно объяснить более быстрым упрочнением ниобия по сравнению с медью по мере увеличения степени деформации, то первое оказалось неожиданным и потому нетривиальным результатом.

Слоистые Ti/Al-композиты [28] с объемными содержаниями алюминия в интервале от 10 до 67 % показывали хорошее сочетание прочности, плотности и особенно пластичности. Относительное удлинение для всех композитов было высоким и составляло 30–40 %.

Сварка взрывом

Сварка взрывом – это сварка с использования энергии взрыва [29]. Она является достаточно эффективным технологическим «средством» для получения биметаллических и многослойных материалов, которые не могут быть соединены с помощью любых других методов. Этим способом можно получить материал в широком диапазоне размеров и с различным сочетанием свариваемых материалов. Сваркой взрывом можно получать многоуровневые, композитные и биметаллические изделия, обладающие разнообразным набором свойств.

Достоинствами сварки взрывом являются:

- возможность соединения различных по свойствам материалов,
- высокая производительность,
- способность к плавлению отдельных элементов в композите,
- создание ровного участка заготовок с изогнутыми краями,
- получение изделий дляковки и штамповки.

Есть и отрицательные факторы. Это:

- небезопасность объекта, вследствие волн детонации,
- обязательное подготовительное обучение,
- наличие защитных камер для закладки взрывного вещества,
- отсутствие автоматических и механических устройств,
- волнистая поверхность после сварки.

Подробный анализ структуры переходной зоны был проведен на примере композита Ti/Al [30], поскольку именно структура переходной зоны определяет способность материала к свариваемости. Практическое описание сварки взрывом

представляется следующим образом. Прежде собирался многослойный пакет так, что верхней пластиной, на которой размещался заряд взрывчатого вещества (ВВ), была пластина из титана. В этом эксперименте ее скорость при взрыве достигала 500 м/с, а угол соударения составлял 12–14°. При детонации ВВ на контактной поверхности (КП) развивалось давление до 6 ГПа, а непосредственно прилегающие к ней объемы свариваемых материалов нагревались до ~900 °С.

Основным структурным элементом переходной зоны сварного соединения была волнистая поверхность раздела (Рисунок.1. 2) с большим набором неоднородностей, как то: выступы, треки частиц, макроповороты, рекристаллизованные зоны в объеме титана, вихри. Вихревые зоны в области контакта (Рисунок.1. 3) имеют дуплексную ультрадисперсную структуру, обеспечивающую достаточную пластичность всему композиту.

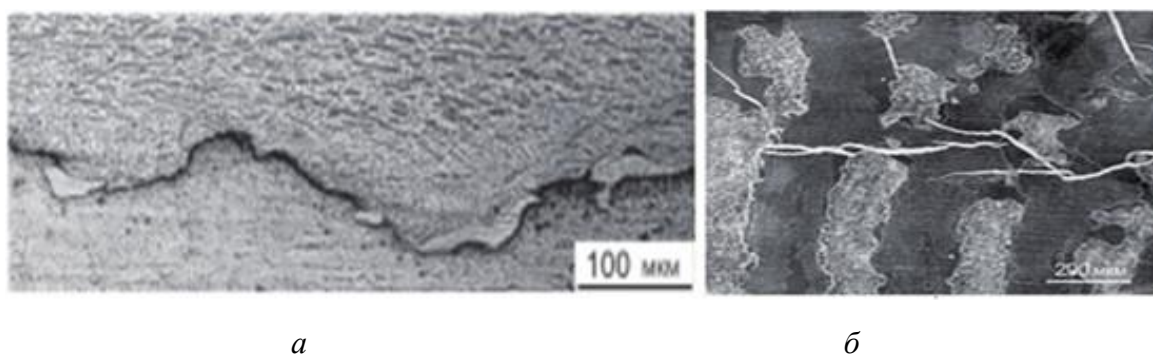


Рисунок.1. 2. Поперечное (а) и продольное сечения (б) сваренного взрывом Ti/Al-композита: а – сверху алюминид титана, внизу – титан; б – чередующиеся темные полосы алюминид титана и светлые полосы из титана



Рисунок.1. 3. Микроструктура вихревой зоны

Вихрь, возникающий при сварке взрывом, зарождается в замкнутой полости с подвижными границам, которые сами провоцируют его возникновение. При

сварке взрывом взаимопроникновению свариваемых материалов способствует разбиение соприкасающихся зон на микрообъемы – так называемая, фрагментация.

Продолжение работ по сварке взрывом Ti/Al-многослойной пары, в которой наружными слоями был алюминий, нашло в исследованиях Батаева И.А. с соавторами [31]. Микроструктура раздела между свариваемыми металлами после сварки и после сварки и отжига на воздухе при 630°C на воздухе продолжительностью от 1 до 100 ч с образованием алюминида титана $TiAl_3$ показана на рисунке 1.4:

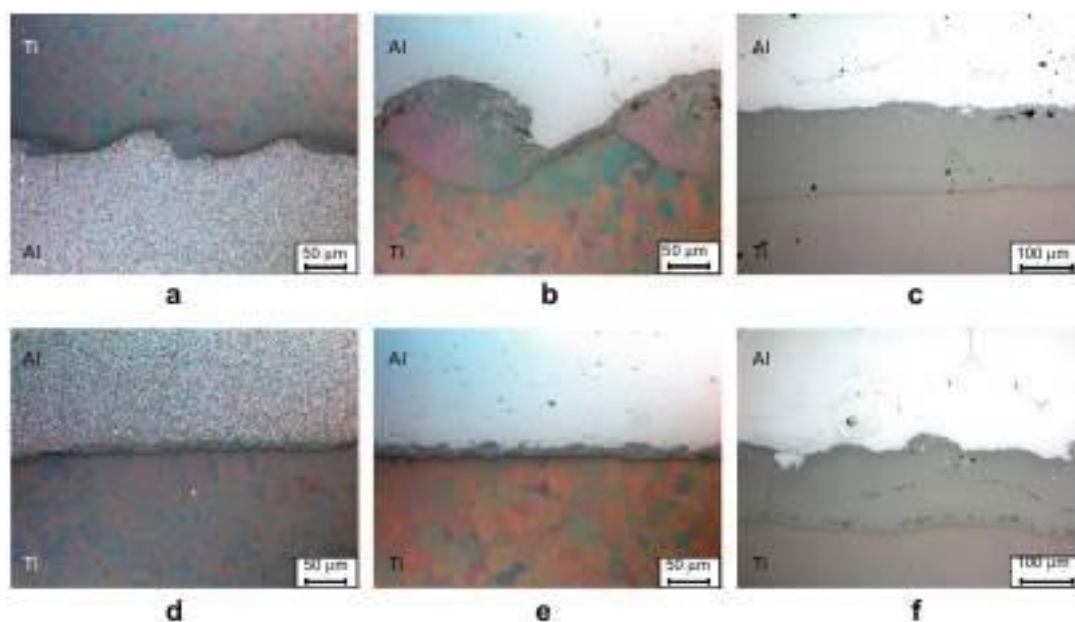


Рисунок.1. 4.Микроструктура поверхности раздела Ti–Al после сварки (а–с) и сварки с последующим отжигом d в течение 1 (d), 5 (e) и 20 ч (f)

На отожжённых образцах при средней толщине интерметаллического слоя 180 мкм предел прочности на растяжение составлял ~255 МПа и уменьшался до ~110 МПа после длительного отжига, что объяснялось разупрочнением переходного слоя. Значения ударной вязкости для образцов после сварки ~105, после отжигов она уменьшалась до 75 Дж/см² (Рисунок.1. 5).

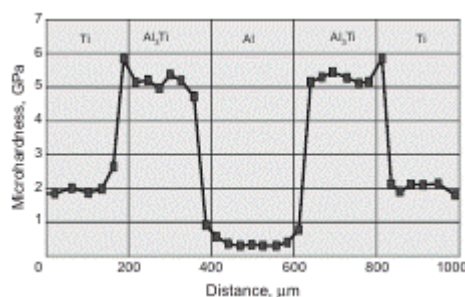


Рисунок.1. 5 Профили микротвердости на (Ti–Al)-границе композита.

Аналогичные исследования и теми же авторами были проделаны для многослойного Ni/Al-композита [32]. Отметим, что в качестве взрывчатого материала использовали аммонит плотностью 0,9 г/см³, обеспечивающего для свариваемых пластин скорость движения после взрыва, равную 4,2 км/с. Микроструктура переходной (Ni–Al)-зоны после сварки и последующего 3-часового отжига при 620°C показана на Рисунок.1. 6:

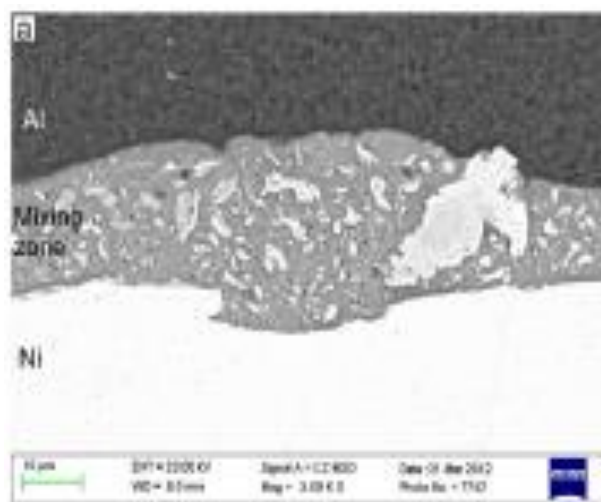


Рисунок.1. 6 Микроструктура контактной (Ni–Al)-поверхности после сварки и отжига

На границе раздела Al и Ni нагревались выше своих температур плавления, быстро смешивались и быстро затвердевали. Поэтому границы раздела между слоями содержали метастабильные фазы, одна из которых идентифицировалась как Al₉Ni₂. Об этом свидетельствовали высокие значения микротвердости по Виккерсу, равные 450–700 HV, по сравнению с исходными материалами – 100 и 30 HV для Ni и Al соответственно.

Много работ по сварке взрывом приходится на композиты с участием сталей различных марок [32,31,33, 34].

Биметаллы с различным соотношением сплава инконель 601 и высокопрочной микролегированной (Cr–Mo)-стали марки X70 [35] после сварки взрывом исследовали на предмет качества зоны контакта измерениями микротвердости и прочности при сдвиге в режиме квазистатических и динамических испытаний.

Биметалл с превалирующим содержанием стали X70 имел более высокие механические свойства, чем биметалл на основе инконель 601.

Измерения микротвердости в контактной зоне имели значительный разброс, что

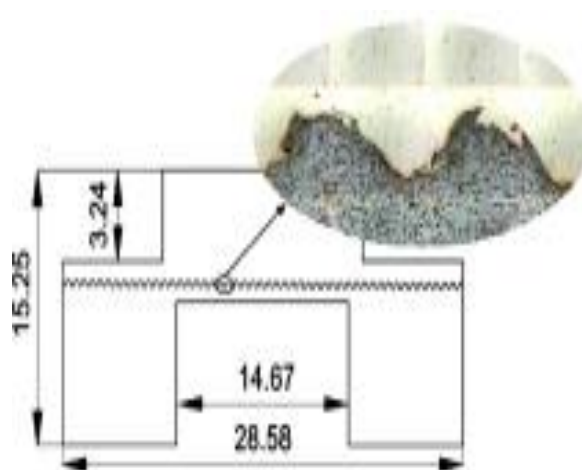


Рисунок.1. 7 Поперечное сечение биметаллического образца в зоне контакта с размерами в мм

характеризовало ее структурную неоднородность. Зона контакта между двумя компонентами биметалла приведена на рисунке 1.7. Оказалось, что в биметалле инконель/X70 зона расплавления имела более низкую микротвердость, чем в зоне, где расплавления не наблюдалось, и металл после сварки взрывом был деформационно упрочнен.

Механическая неоднородность, наблюдаемая в биметалле на основе сплава инконель 601, соотносилась с наличием большой по объему расплавленной зоны и распределениями пластической деформации и напряженного состояния.

Мичэл Глок и др [33] использовали сварку взрывом для соединения значительно отличающихся по механическим свойствам титана и низколегированной стали, ещё раз показав эффективность метода (Рисунок.1. 8). Метаемой и основной пластинами были Ti и сталь соответственно толщиной 6 и 40 мм.

После сварки биметаллические образцы отжигали 1,5 ч при 600°C и охлаждали вместе с печью.

В сварном шве была выявлена промежуточная зона с увеличенной по отношению к окружению плотностью дислокаций и дефектов и имеющей плавно изменяющийся по отношению к титану и стали химический состав.

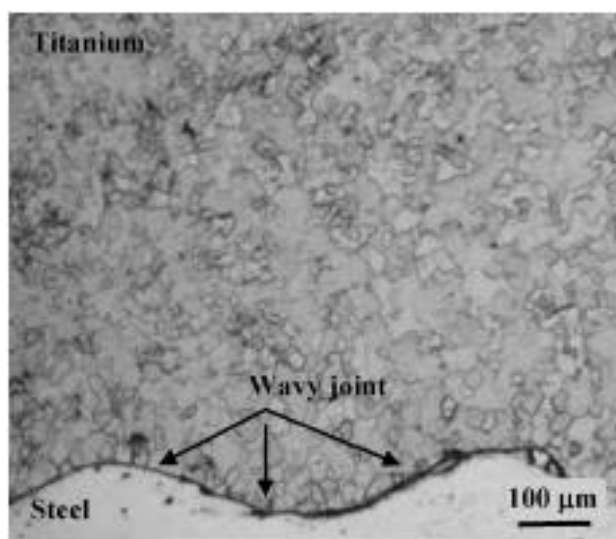


Рисунок.1. 8 Микрофотография волнообразной граница раздела между сталью и плакирующим ее титаном после сварки

Кроме того, вблизи контактной зоны наблюдалось:

- заметное изменение размеров зерен стали и титана, по сравнению с областями на удалении от неё,

- их деформация-искажение и присутствие адиабатических полос сдвига, образующихся вследствие высокой температуры и деформации, локализующихся в узких зонах вблизи границы раздела. Микротвердость,

зависящая от микроструктуры и накопленной пластической деформации, в отожженных образцах для титана и стали равнялась 230 и 210 HV соответственно.

В работе [36] исследовали плакирование взрывом корабельной стали марки Grade A аустенитной нержавеющей сталью при различных количествах ВВ ($R = 1, 1.5, 2, 2.5$), выбираемых пропорционально весу метаемой пластины, которой является пластина аустенитной стали. Микроструктурные исследования показали, что увеличение коэффициента взрывчатки R изменяло плакированную поверхность с плавной при $R = 1,5$ на волнообразную форму ($R = 2$ и $2,5$). При этом длина и амплитуда волн увеличивались. Кроме того, приграничные зерна металлов, вследствие пластической деформации, удлинялись в направлении взрыва.

Испытания образцов на ударную вязкость при комнатной температуре показали, что разрыв плакированных образцов имел место только на стороне основного листа, а метаемый лист изгибался, не разрушаясь. Твердость вследствие деформационного упрочнения у плакированных образцов стали марки Grade A была выше, чем у не плакированной корабельной стали. Максимальные значения

твердости наблюдались в приграничных областях, и они повышались с ростом коэффициента ВВ.

И, наконец, С.В. Гладковский с соавторами [37], используя комбинированную технологию из сварки взрывом и последующую холодную прокатку с обжатию 50%, получили 3-слойный металлический композит «медь-сталь-медь», обладающий более высоким комплексом механических свойств, чем каждый из исходных металлов. Результаты испытаний на растяжение показали, что свойства композита после сварки взрывом близки к свойствам центрального слоя стали 20: $\sigma_B = 440$ МПа, $\sigma_{0,2} = 385$ МПа, $\delta = 42\%$, $\Psi = 49\%$. Последующая холодная прокатка сварного композита с обжатию 50% существенно повышала σ_B до 530 МПа и $\sigma_{0,2}$ до 500 МПа, но при значительном снижении относительного удлинения δ до 7% и соизмеримым с первым значением относительным сужением $\Psi = 57\%$.

После сварки взрывом образовалось плотное сварное соединение, граница которого имела волнообразную форму (Рисунок.1. 9). Такая форма шва повышала

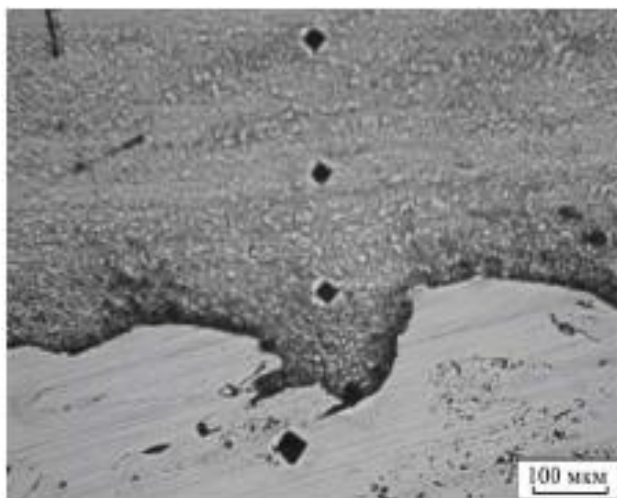


Рисунок.1. 9 Зона соединения стали 20 (верх) и меди М1 (низ) после сварки

прочность соединения слоев разнородных металлов.

Если значения микротвердости исходных образцов меди М1 и стали 20 были равны 125 и 171, то после сварки – 125 и 230 Кг/мм², соответственно. Было установлено, что характер разрушения стального слоя в

разрывном и ударном образцах носил вязко-ямочный характер.

Из приведенных данных можно заключить, что деформационное упрочнение композита при сварке взрывом и последующей холодной прокатке в медных и стальных слоях развивается неравномерно. Наиболее высокая интенсивность упрочнения наблюдалось в центральной области слоя стали.

Можно также отметить, что при комнатной температуре значения ударной вязкости композита при ориентации линии надреза параллельно границе раздела

слоев ($KCV = 1,35 \text{ МДж/м}^2$) были выше, чем KCV для стали 20 – $0,85 \text{ МДж/м}^2$ и меди М1 – $1,27 \text{ МДж/м}^2$.

1.2.2. Магнетронное распыление и осаждение из газовой фазы

Слоистые композиты можно получать в виде тонких пленок с помощью магнетронного распыления, химического осаждения из газовой фазы (CVD) и другими подобными методами осаждения.

Тонкие пленки – это слои вещества толщиной от долей нанометра до нескольких микрометров, обладающие рядом особенностей атомно-кристаллической структуры, магнитных, электрических и других физических свойств. Пленки играют важную роль в многих областях науки и техники и используются в качестве защитных покрытий, элементов преобразования солнечной энергии в электрическую, в сверхпроводниковых приборах, в интегральной и функциональной микро- и нанoeлектронике, компьютерной технике, медицине, фармакологии и др.

Магнетронное распыление – это нанесения тонких пленок на подложку катодным распылением мишени в плазме магнетронного разряда. Технические устройства, предназначенные для реализации этой технологии, называются магнетронными распылительными системами или магнетронами. Распыление мишени осуществляется вследствие бомбардировки ее поверхность ионами плазмы. На этом же эффекте основаны технологии магнетронного травления, а благодаря тому, что распыленное вещество мишени, осаждаясь на подложку, может формировать плотную пленку, наиболее широкое применение получило магнетронное напыление.

Напыление металлов и сплавов производят в среде инертного газа, обычно, аргона. В отличие от термического испарения, при магнетронном распылении не происходит фракционирования мишеней сложного состава.

Основным достоинством метода является отсутствие бомбардировки подложки высокоэнергетичными вторичными электронами, которые прежде захватываются магнитной ловушкой. Это позволяет избежать перегрева

поверхности подложки, и напылять пленки на материалы с низкой термостойкостью, причем с высокой скоростью осаждения. Последнее имеет большое значение для современных технологий ввиду широкого использования и композитных материалов. К положительным характеристикам магнетронного распыления относятся высокая скорость осаждения, использование мишеней из тугоплавких материалов, возможность получать пленки с большой поверхностью.

Отрицательные моменты метода – невысокое качество пленок, большие трудности при распылении диэлектрических материалов.

Газотермическое напыление или *осаждение из газовой фазы (VD)* является альтернативой плакированию, используется для получения высокочистых твердых материалов и полупроводниковых тонких пленок. В VD-методе подложка помещается в пары одного или нескольких металлов, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, образуют на поверхности подложки необходимый продукт. Часто образуется газообразный продукт реакции, выносимый из камеры вместе с потоком газа. С помощью этого способа производят материалы с различными структурами: моно- и поликристаллы, аморфные и эпитаксиальные пленки.

К преимуществам VD-процесса относятся:

- высокое качество пленок;
- относительно большая толщина пленок;
- возможность получать пленки широкого назначения;
- нанесение эпитаксиальных слоев;
- нанесение поликристаллических слоев.

Недостатки:

- применим только для металлических пленок;
- проблема с примесями;
- сложное оборудование;
- требует точного задания скорости газового потока;
- высокая температура подложки.

Тонкопленочные методы нашли широкое распространение для приготовления пленок металлических систем с участием меди как элемента неохотно взаимодействующего с рядом металлов, таких как хром [38], ниобий [38,39], железо [40,41] и также никель [38,42,41].

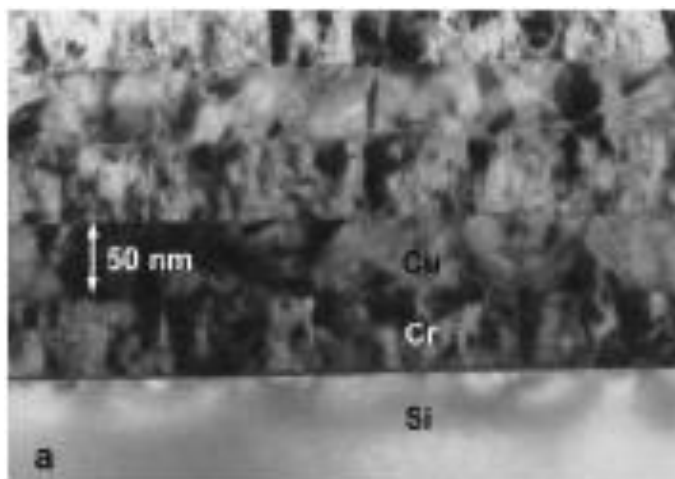


Рисунок.1. 10. Микроструктура поперечного многослойных Cu/Cr-пленок. Толщина слоев – 50 нм

К этому типу пленок можно отнести пленки системы Ag–Ni [43]. Например, в системе Cu–Cr наблюдается полное отсутствие смешения компонентов. Отсюда понятно не взаимодействие между чередующимися Cu- и Cr-слоями нано-метровых толщин в пленке, осажденной на Si-подложку (Рисунок.1. 10).

Пленки наносились при давлении аргона от 2 до 5 мторр, скорости осаждения Cu, Nb и Cr – 1,0, 0,4 и 0,6 нм/с соответственно [36]. После напыления многослойные пленки Cu/Nb и Cu/Cr были поликристаллическими с наноразмерными зернами, Cu/Ni-пленки, осажденные на монокристаллические подложки из Cu и NaCl, оказывались тоже монокристаллическими.

Зависимости твердости от $h^{-1/2}$, где h – толщина отдельных слоев (рис. 1.11), свидетельствовали, что правило Холла-Петча для всех исследуемых композитных тонких пленок соблюдалось до $h \sim 50$ нм. Затем начинал работать режим пластической деформации, осуществляющейся скольжением единичных дислокаций на близко расположенных плоскостях, соотносящийся с моделью Орована.

Высокие твердости пленочных нанослоистых композитов были следствием возросших пределов прочности и скоростей деформационного упрочнения при низких h . Для системы Cu–Ni при $h < 5$ нм наблюдалось уменьшение твердости (см. Рисунок.1. 11).

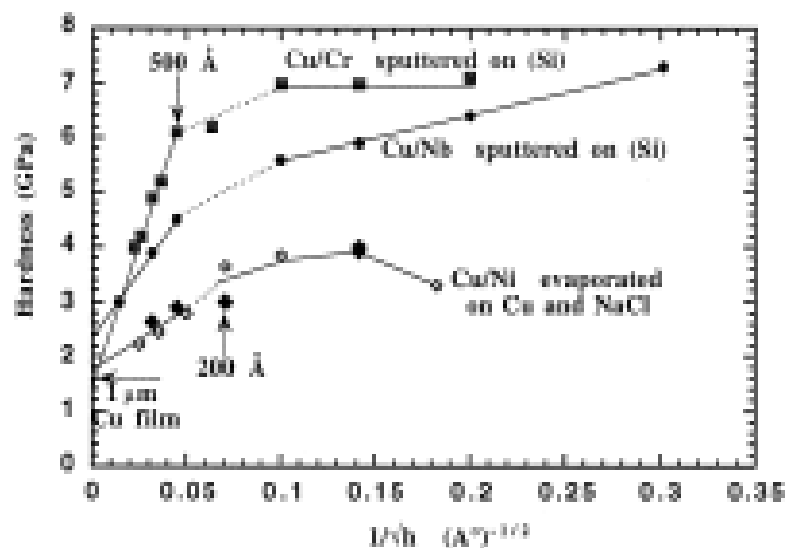


Рисунок.1. 11.Твердость Cu/Cr, Cu/Nb и Cu/Ni многослоек как функция $1/\sqrt{h}$.

На рисунке 1.12 представлена упрощенная схема аппаратного оформления поочередного электронно-лучевого испарения из 2 источников с конденсацией на вращающейся подложке. Получали микроламинаты Fe/Cu и Ni/Cu (рисунок 1.13, а и б) [41].

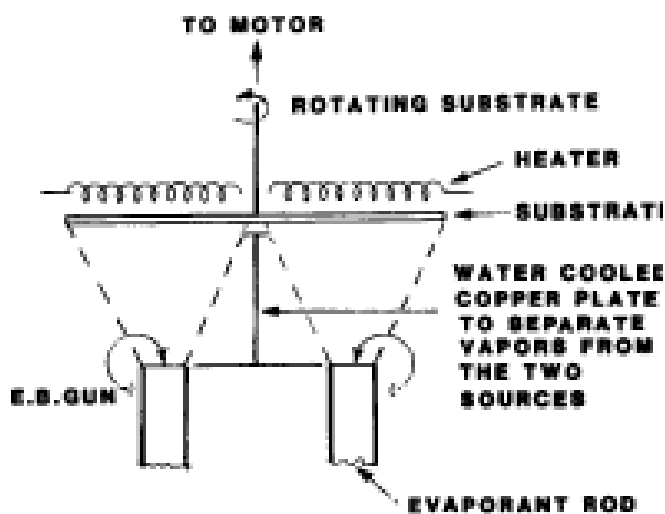


Рисунок.1. 12.Схема аппаратного оснащения вакуумного испарения из двух источников для получения слоистых композитов на вращающейся подложке

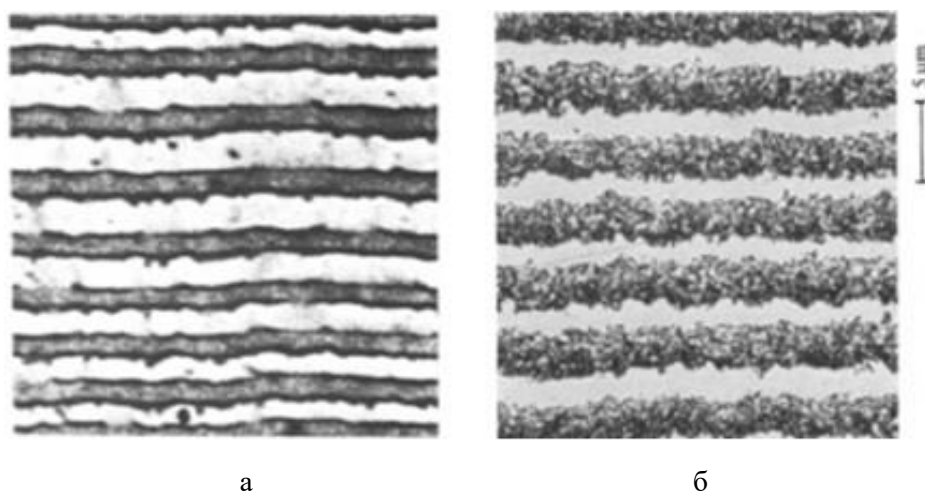


Рисунок.1. 13. Микроструктура микроламинатов Fe/Cu (а) и Cu/Ni (б). Чередующиеся слои толщиной ~ 5 мкм темного и светлого контрастов – медь и никель соответственно

При уменьшении толщины слоев предел прочности и микротвердость повышались, а относительное удлинение при комнатной температуре уменьшалось. При температуре осаждения, равной 625°C наблюдалась значительная взаимная диффузия никеля и меди в то время, как при 530°C заметной взаимной диффузии не наблюдалось. Предел текучести для системы Fe–Cu достигал максимальных значений при толщине слоя $0,45\text{--}0,50$ мкм, тогда как для Ni–Cu он монотонно повышался вплоть до толщин $0,1$ мкм.

Адамс с соавторами в [44] исследовали возможность получения высокопрочных многослойных пленок системы Mo–W, используя технику магнетронного распыления на подложку из Si $\langle 100 \rangle$. Изготовленные ими наноламинаты были толщиной ~ 50 и ~ 30 мкм и состояли из «пачек» со слоями Mo и W толщиной 4 нм и «пачек» с толстыми слоями Mo толщиной от 1 до 5 мкм, ответственных соответственно за жаропрочность и вязко-пластичность многослойной пленки в целом.

Многослойные пленки имели столбчатую микроструктуру с текстурированными монокристаллическими колоннами, перпендикулярными наружным поверхностям пленки (Рисунок.1. 14).

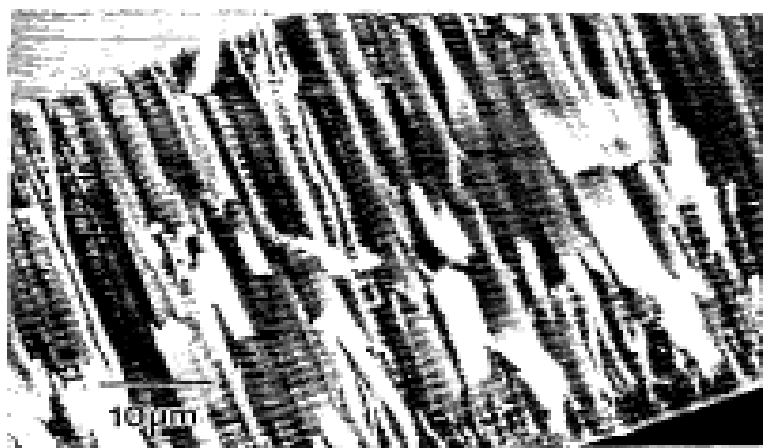


Рисунок.1. 14.Микрофотография поперечного сечения многослойной пленки Mo/W толщиной 51 мкм, содержащей вязкий слой Mo толщиной 1 мкм.

Твердость и предел прочности этой пленки – 400 кГ/мм^2 и $1,2\text{--}1,4 \text{ ГПа}$, соответственно. Данные по твердости показали, что повышение прочности пленки было не следствием Холла-Петча, а присутствием в ней упрочняющих фаз. Микроструктура и геометрия Mo/W-многослойных пленок свидетельствовала о том, что повышение прочности могло происходить по механизму Орована-Кохлера.

В работе [45] был получен жаропрочный микроламинат Nb/Nb₅Si₃. Сначала получали Nb и аморфный сплав Nb–37,5 ат.%Si магнетронным распылением мишеней из чистого ниобия и поликристаллического интерметаллида Nb₅Si₃. На втором этапе напыленный композит подвергали высокотемпературному 3-часовому отжигу при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. В результате получали композит с чередующимися слоями из кристаллического ниобия и интерметаллического соединения Nb₅Si₃ (Рисунок.1. 15).

Испытания на растяжение при комнатной температуре показали прочность в диапазоне от 563 до 972 МПа, что было сравнимо с литыми и штампованными сплавами Nb и Nb₅Si₃. Повышение объемной доли ниобия в микроламине увеличивало их прочность, а повышение толщины Nb-слоев изменяло характер разрушения Nb. Если тонкие его слои разрушались пластично, то толстые разрушались с расслоением.

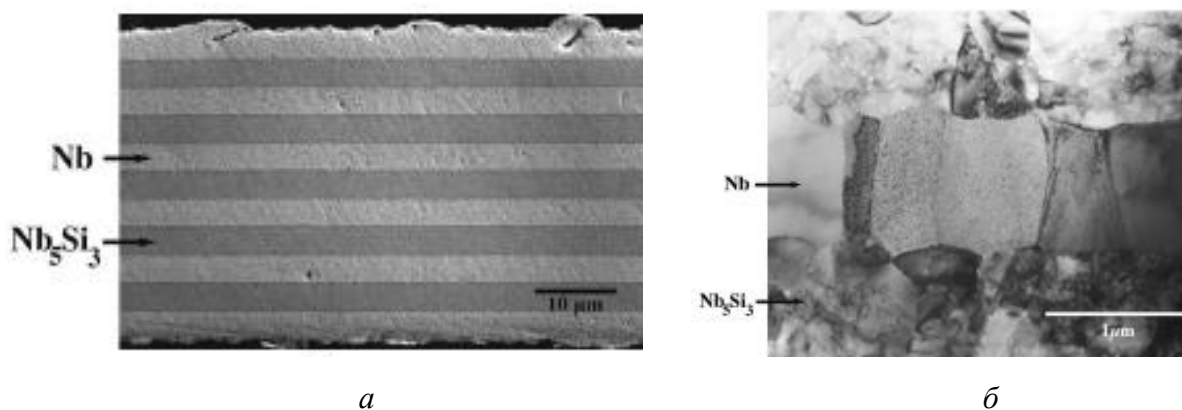


Рисунок.1. 15. Макро- (а) и микроструктура (б) поперечного сечения микроламината Nb/NbSi с бислоем толщиной 10 мкм: (а) Nb/(Nb–Si) после осаждения; (б) Nb/Nb₅Si₃ после отжига при 1200°C в течение 3 ч

Полученные результаты показали, что структурно-устойчивые и механически прочные микроламинаты могут быть получены методом магнетронного распыления с последующим отжигами.

1.2.3. Различные виды спекания (плазменно-искровое спекание SPS), реактивное спекание на воздухе, реактивное спекание в вакууме).

В последние годы многослойные композиты с большим успехом получают методами спекания (Рисунок.1. 16).



Рисунок.1. 16. Классификация методов спекания

Во многом это произошло благодаря методу плазменно-искрового спекания, известное еще, как спекание в электрическом поле. Этот метод был зачислен в ранг перспективных технологий сначала для получения компактных изделий из порошков, а потом и композиционных слоистых материалов, вследствие разработки и быстрого появления на рынке сварочных установок (Рисунок.1. 17), оснащенных современными цифровыми приборами. Метод совмещает воздействие на свариваемый образец давления и импульсного постоянного электрического тока, вызывающего «эффект плазмы искрового разряда» («spark plasma effect»), вследствие чего достигается очень быстрый нагрев образца и исключительно

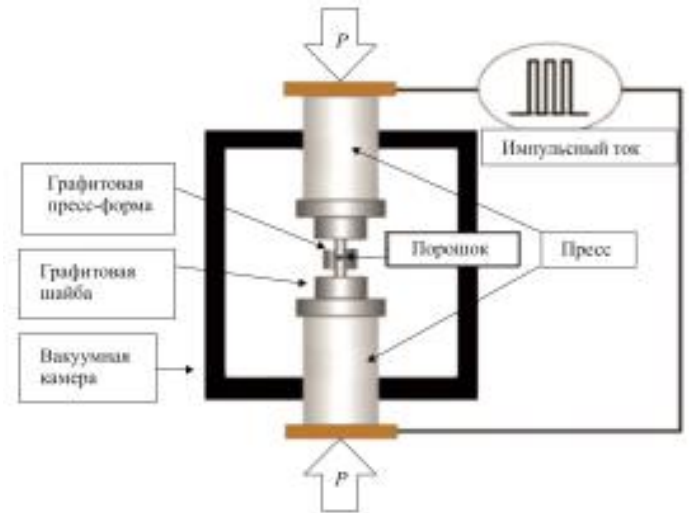


Рисунок.1. 17. Установка для электроимпульсного спекания

малая продолжительность нагревательного цикла. Это позволяет подавить рост зерна и получить сваренный образец в равновесном состоянии и с ультрамелкозернистой структурой. Изделия с такими структурами имеют перспективу быть более прочными, твердыми и трещиностойкими по сравнению с материалами, полученными традиционными способами.

Преимущества SPS -технологии:

- равномерное распределение тепла по образцу,
- возможно получать полную или контролируемую плотность,
- нет необходимости в предварительном компактировании и связующих материалах,
- спекание однородных и разнородных материалов;
- короткое время рабочего цикла,
- изготовление детали сразу в окончательной форме,
- минимальное влияние на рост зерна и микроструктуру.

Приведем несколько примеров использования SPS-метод для получения слоистых жаропрочных металл-интерметаллидных композитов Nb/Nb₅Si₃ [45] и Ti/Al₃Ti [46-48]. Композит на основе ниобия изготавливали термообработкой в вакууме пакета, собранного Nb-фольгами с суспензионным покрытием из

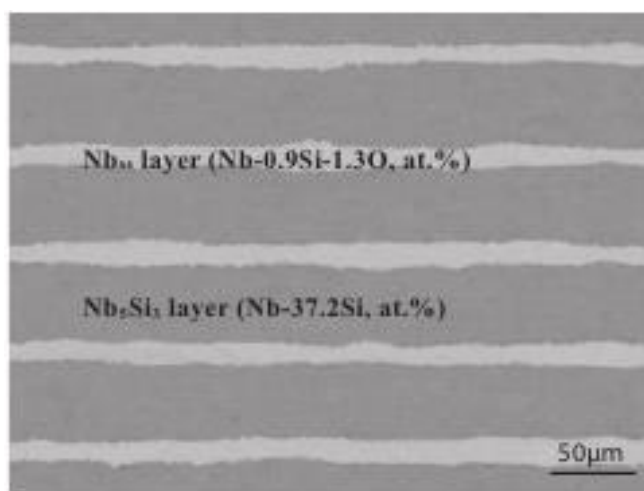


Рисунок.1. 18 Микроструктура слоистого композита Nb/Nb₅Si₃

порошковой смеси ниобия и кремния в соотношении Nb:Si = 1:1 (мол.%) при 1750 °С в течение 30 мин под давлением 30 МПа [45]. Его микроструктура представлена на рисунке 1.18.

Композит обладал трещиностойкостью ниже ожидаемой, равной 11,2 МПа·м^{1/2}, вследствие высокой концентрации кислорода в ниобии, но достаточно высокой

прочностью при сжатии – 380 МПа при 1400 °С.

В работе [46] получали толстый слой интерметаллического соединения Al₃Ti. В начале механически легированную смесь порошков из алюминия и титана соответствующего состава, размещённую на Ti-подложке, подвергали твердофазной реакции при 773K под относительно небольшим давлением для образования искомого интерметаллида и его диффузионной сварки с Ti-подложкой. И уже на 2-м этапе, используя в классическом исполнении SPS-метод (температура – 1100 K, время – 180 с, давление – 40 МПа), получали слой беспористого и однородного по составу соединения Al₃Ti толщиной порядка 1,6 мм с твердостью по Виккерсу, равной 600HV.

Аналогичный интерметаллид, но уже в составе слоистого Ti/Al₃Ti-композита, был синтезирован при помощи реакционного спекания пакетов из Ti- и Al-фольг с различной исходной толщиной фольг алюминия в вакууме [47]. Процесс спекания-сварки осуществлялся при постепенном нагреве в температурном интервале от 25 до 800 °С при давлении 4 МПа в течение 7 ч.

Результаты механических испытаний демонстрировали анизотропию прочности на изгиб при прикладывании нагрузки перпендикулярно и параллельно слоям. Большие значения прочности наблюдались при параллельной ориентации приложения нагрузки и поверхности слоев. Аналогичную зависимость имела трещиностойкость, но ее значения зависели ещё и от толщины Ti-слоев, повышались с ее увеличением.

Изменение фазовой структуры и механических свойств, таких как прочность при растяжении, трещиностойкость и ударная вязкость, многослойных Ti/Al-пакетов в зависимости от объемной доли Ti-слоев в интервале от 20 до 73 об. % исследовали в работе [48]. Пакеты, помещённые в графитовую матрицу, поэтапно спекали по таким режимам: (1) 500 °C, 50 МПа, 30 мин + (2) 900 °C, без давления, 30 мин + (3) 1050 °C, 50 МПа, 1 ч. В структуре композитов в зависимости от объемного содержания титана был представлен весь спектр фаз, который значится в диаграмме состояний Ti–Al: α -Ti (твердый раствор Al в Ti), Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$ и $TiAl_3$.

Лучшее сочетание механических характеристик наблюдалось для композита с 53 об. %Ti. При комнатной температуре прочность и трещиностойкость равнялись 606 МПа и 47,6 МПа·м^{-1/2}. Высокие прочность и ударная вязкость соотносились с толщиной вязко-пластичных прослоек из α -Ti, которые препятствовали распространению трещин, зарождавшихся в интерметаллических слоях композитов.

1.3. Выводы

Из анализа приведенных в литературном обзоре публикаций, имеющих отношение к теме представляемой диссертационной работы, можно сделать следующие выводы.

1. В последние 25–30 лет к многослойным композитам на основе систем Nb–Cu, Nb–NbTi и Ti–Al наблюдается всё возрастающий интерес как к перспективным функциональным материалам.

2. Для изготовления слоистых Ме/Ме-композитов используются многие методы соединения различных металлов и сплавов. Выбор способа в первую

очередь определяется целью и областью использования получаемого композита. В обзоре упомянуто достаточное количество способов, чтобы понять важность и масштаб интересов к выбранной теме диссертации. Диффузионная сварка и пакетная прокатка, используемая в диссертации, по функциональности и востребованности занимает, пожалуй, ведущее место из всех способов, представленных в литобзоре. Изготовление слоистых композитов Ме-интерметаллид выполняли в основном сваркой взрывом, а также методом плазменно-искрового спекания, но наиболее эффективными являлись диффузионная сварка под давлением и горячая прокатка.

3. Структура и физико-механические свойства слоистых композитов, а, следовательно, их функциональность определяется самим слоистым типом структуры, закладываемой на первом этапе сборки пакетов. При последующей диффузионной сварке пакетов формируется фазовая структура зон взаимодействия, которые определяют комплекс физико-механических свойств полученного композита и техническую область его использования.

Упрочнение в слоистых композитах типа металл-металл происходит по деформационному механизму, что подтверждает анализ кристаллических текстур методом прямых полюсных фигур и количественная оценка механических характеристик (твердость, величина деформации). В случае СК на основе системы Ti-Al наибольший вклад в эффективность их механических характеристик при температурах выше 750°C дают интерметаллические прослойки из аллюминидов титана – Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$, $TiAl_2$.

4. Наибольшая активность в разработке новых конструкционных, в частности, жаропрочных композиционных материалов со слоистыми структурами типа металл-металл и металл-интерметаллид наблюдается в Японии, США, Китае и ведущих странах Евросоюза. В России работы по слоистым композитам ведутся недостаточно активно. Можно выделить научные коллективы в Москве, Новосибирске, Екатеринбурге, Волгограде, Тольятти, добившиеся значимого вклада в научные исследования по многослойным металлическим композитам, получаемым сваркой взрывом и совместной прокаткой. Если учесть проблемы с

развитием перспективных отраслей отечественной промышленности (недостаток в оснащении оборудованием), то разработка функциональных материалов на основе многослойных композитов систем Nb–Cu и NbTi–Nb, Ti–Al для изготовления изделий ответственного назначения представляется весьма актуальной.

1.4. Цели и задачи

В заключение литературного обзора можно утверждать, что разработкой перспективных композитов с особыми свойствами активно занимаются в ряде стран, но их «материальный спектр» нам представляется недостаточным. Помимо давно и широко разрабатываемых композитов на основе систем Ni–Al и Nb–Si, новыми объектами для исследования в последнее время стали системы Mo–Si и Nb–C. Если же обратиться к системе Ti–Al, то ей ежегодно посвящается «лавина» публикаций, но только как металлическим сплавам на ее основе. Работ же композитной направленности на основе Ti–Al на порядки меньше. Тоже и даже в большей степени относится к классическим композитам на основе систем Nb–Cu и NbTi–Nb. А ведь Ti/Al-композиционные материалы могут с успехом заменить более тяжелые Ni/Al-композиты и сплавы и способны, как мы считаем, поднять их температурный «потолок» использования на 50–100°C. В диссертации система NbTi–Nb много исследуется с точки зрения сверхпроводимости. Да, сверхпроводящие NbTi-сплавы досконально были изучены ещё в 1960-е годы. Но в настоящей работе их замечательное свойство будет представлено в новом свете, если из сплава НТ-50 (Nb–50%Ti) изготовить многослойный композит с наноразмерными и близкими к этому слоями.

Анализ научной литературы показывает, что, к сожалению, отечественное материаловедение представлено скромным числом работ по Nb/C- и Mo/Si-композитам и тем более по КМ Nb/Cu, NbTi/Nb и Ti/Al. Поэтому актуальным представляется поиск и разработка технологий получения многослойных Nb/Cu-, NbTi/Nb- и Ti/Al-композитов и их исследование.

Выбор в пользу систем Nb–Cu и NbTi–Nb, а, например, не Nb–Si или Nb–Al, обусловлен несколькими факторами.

Во-первых, в обеих системах сплавов отсутствуют промежуточные соединения, поскольку они относятся к системам с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Во-вторых, системы Nb–Cu и NbTi–Nb интересны тем, что их можно сравнивать, противопоставляя, потому что в Nb–Cu сосуществуют два различных по кристаллической решетке металла ОЦК и ГЦК соответственно, а в NbTi–Nb оба компонента имеют ОЦК-кристаллическую структуру. Но при этом их компоненты образуют четкие межфазные границы, не проникая друг в друга, что важно для оценки формирования структуры будущего композита, поскольку коэффициент K в соотношении Холла-Петча существенно зависит от структуры и свойств входящих в композит компонентов. В отношении ниобия и меди известно, что они практически взаимно - нерастворимы и тем самым «обречены мирно» сосуществовать друг с другом. Для обоих композитов Nb–Cu и NbTi–Nb, которые хорошо поддаются совместной пластической деформации, предпочтительным является метод многоциклической прокатки. Он является более производительным, чем диффузионная сварка, и позволяет получать крупномасштабные образцы в виде листов и лент.

В-третьих, система Nb–Ti, определяющая функциональность всего композита NbTi/Nb, относится к сверхпроводящим системам с неограниченной растворимостью, а плотность критического тока является характеристикой, зависящей от структурного состояния материала. Она тем выше, чем эффективнее сверхпроводящие вихри будут закрепляться в центрах пиннинга, которыми являются такие дефекты структуры, как границы зерен, межфазные границы сверхпроводник - нормальный металл, дислокации, дисперсные выделения 2-й фазы [49, 50, 51]. Особый интерес для критического тока композитов NbTi/Nb наступает, когда их структурные объекты становятся наноразмерными по величине.

В-четвертых, о системе Ti–Al. Эта система интересна своими жаропрочными свойствами (прочность, ползучесть, трещиностойкость и коррозионная стойкость) при умеренных, до 1100°C, температурах и низкой плотностью, как своей

матричной составляющей, так и образующихся в ней интерметаллических соединений. Так как плотность Ti_3Al ниже плотности Nb_3Si , то это позволяет рассчитывать на более высокие значения удельной прочности, но только в своем интервале рабочих температур.

Если для сплавов системы Nb–Cu композит с ориентированной в одном направлении структурой отдельных зерен ниобия и меди можно получить методом направленной кристаллизации из жидкой фазы, вследствие их нерастворимости в твердом состоянии и расслоения в жидкой фазе, тогда как вырастить композит NbTi/Nb непосредственно из жидкой фазы проблематично, ввиду полной взаимной растворимости ниобия и титана в жидком и твердом состоянии. А использовать для обеих систем метод порошковой металлургии вообще нецелесообразно. Поэтому мы считаем, что для рассматриваемых систем целесообразно использовать методы пакетной прокатки и диффузионной сварки. К тому же нет необходимости в плавлении, тем более что для выплавки ниобий-титановых сплавов в промышленных масштабах используется энергетически затратный способ специальной электрометаллургии – гарнисажный метод выплавки слитков.

Использование в данной работе многократной прокатки и диффузионной сварки при умеренных температурах 800–1000°C существенно упрощает реализацию поставленных задач. И, наконец, несомненным преимуществом данных методов является возможность изготавливать композиты в виде пластины, листа и ленты, то есть с прицелом на крупномасштабное производство. Кроме того, используя пресс-формы прямоугольной конфигурации, твердофазным способом можно получать изделия сложной формы. Для этого нужно будет изготавливать соответствующие пресс-формы уже сегодня по аддитивной технологии.

В связи с этим цель представленной диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

– разработать лабораторные технологии получения многослойных композитов Nb/Cu, NbTi/Nb и Ti/Al, взяв за основу методы многоциклической прокатки и диффузионной сварки под давлением многослойных пакетов;

– сравнив в ходе выполнения работы преимущества и недостатки обеих технологий, сформулировать предварительные условия для дальнейшего развития использованных в работе методов.

В ходе выполнения поставленной цели в диссертации потребовалось решать следующие задачи:

1. Для слоистых композитов Nb/Cu и NbTi/Nb, получаемых методом многоциклической прокатки:

– определить зависимости микротвердости и толщины слоев от степени деформации композитов;

– исследовать изменение микроструктуры и механических свойств полученных композитов - наноламинатов в зависимости от количества проведенных циклов, режимов прокатки и последующей термической обработки;

– исследовать сверхпроводящие свойства, а именно зависимости критической плотности тока и ее анизотропии от толщины NbTi-слоя в композитах NbTi/Nb, в которых сверхпроводящие слои состоят из деформируемых сплавов Nb – 31 и 50 масс. %Ti;

– определить соотношения Холла-Петча для механических свойств композитов типа металл-металл вплоть до наноразмерной толщины их слоев.

2. Для слоистых композитов типа металл-интерметаллид Ti/Al и TiMe/Al-Si, получаемых методом диффузионной сварки (ДС) пакетов и ДС с последующей холодной пакетной прокатки исследовать:

– изменение фазового состава слоистой структуры в многослойных композитах Ti/Al от температурно-временных режимов сварки и отношения t_{Ti}/t_{Al} , где t_{Ti} и t_{Al} – толщины титана и алюминия соответственно;

– зависимость механических свойств от отношения t_{Ti}/t_{Al} ;

– влияние легирования на слоистую структуру композитов TiMe/AlSi и их механические свойства в зависимости от соотношения толщин слоев t_{TiMe}/t_{AlSi} ;

– влияние термической обработки на микроструктуру МК на основе систем Ti–Al и Ti–Me–Al;

3. Установить корреляцию между механическими свойствами композитов, полученных по обеим технологиям, и их структурно-фазовым составом.

Глава 2. Материалы и методы исследования слоистых композитов

2.1. Материалы исследования

Исходными материалами для приготовления опытных образцов слоистых композитов по методу прокатки служили фольги ниобия, меди, сплава NbTi, а по методу диффузионной сварки под давлением - листы титана и алюминия, лист сплава Ti-Mo-Nb-Zr, а также сплав алюминия с 0,2 ат. % кремния.

Исходными материалами для приготовления экспериментальных образцов служили:

- Слиток алюминия особой чистоты А999 ТУ 48-5-24-72, примесей не более 0,001
- слиток кремния полупроводниковой чистоты
- лист ниобия НВЧ -1 ТУ 48-19-284-84 в виде ленты толщиной 0,3 мм, полученной прокаткой из пластин толщиной 10 мм
- лента толщиной 0,3 мм из сплава ниобия с 50 вес.% титана, полученного электроннолучевой плавкой из ниобия марки НВЧ и йодидного титана
- медь безкислородная марки МОБ, в виде ленты толщиной 0,3 мм по ГОСТ 859 -2001.

Основные примеси: Cu – 99,9, Fe – 0,005%, Ni- 0,002, S- 0,004, As – 0,002, Pb- 0,005, Zn- 0,004, O – 0,05, Sb- 0,002, Bi – 0,001, Sn – 0,002.

- лента титановая толщиной 50 и 100 мкм.
- титан йодидный в виде ленты толщиной 0,3 мм
- стружка йодидного титана, ниобия, молибдена и циркония для сплава
- фольга алюминиевая пищевая толщиной 10 мкм по ТУ 1811-003-62649225-2012

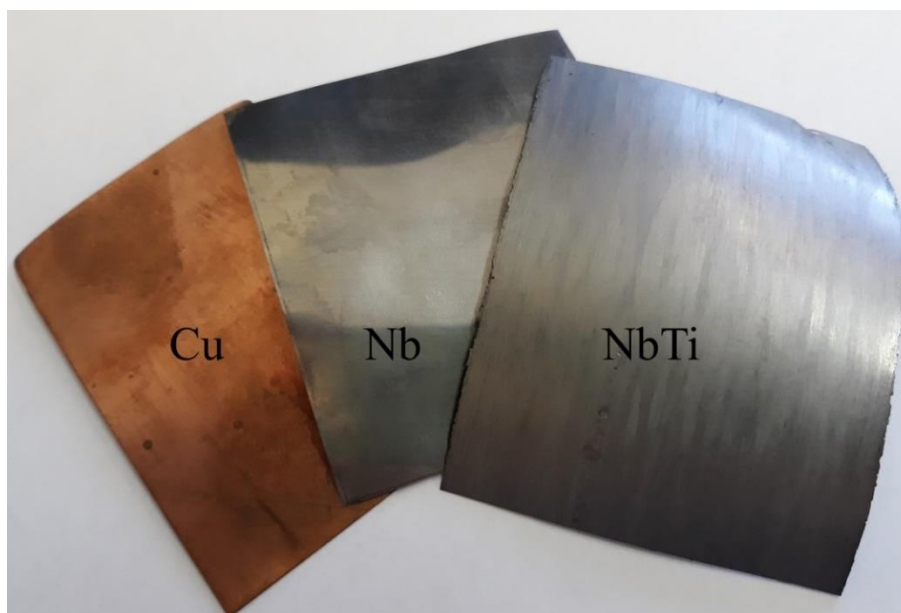


Рисунок 2.1. Материалы для метода многократной пакетной прокатки

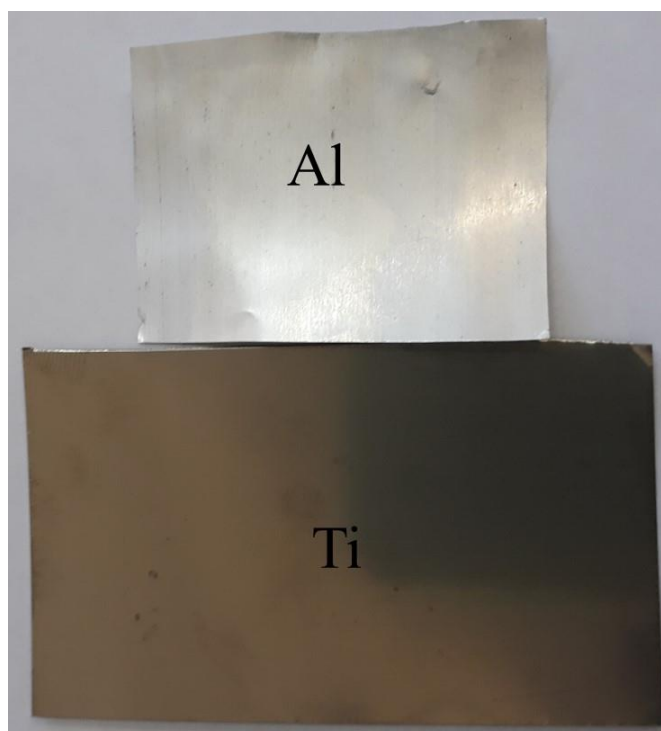


Рисунок 2.2. Материалы для метода диффузионной сварки под давлением

2.2. Технологии приготовления слоистых композитов

Для получения слоистых композитов систем Nb-Cu и Nb-Nb50%Ti были разработаны технологические схемы по методу многоциклового прокатки с использованием фольг ниобия и меди, сплава NbTi и ниобия: изготовление композита в 3 х сборки горячей вакуумной прокаткой с последующей холодной прокаткой до толщины 0,3 мм, и по Ti-Al слоистым композитам с использованием

диффузионной сварки под давлением и горячей прокатки, с последующей холодной прокаткой.

2.2.1. Метод многократной прокатки

По сути дела – это повторяющиеся технологические циклы сочетания горячей вакуумной прокатки и холодной прокатки. Слоистые композиты типа металл-металл и металл-сплав получали путем проведения последовательности операций, составляющих технологический цикл: сборка пакета из пластин двух металлов (или металла и сплава), горячая прокатка пакета в вакууме, холодная прокатка на воздухе до толщины исходной пластины.

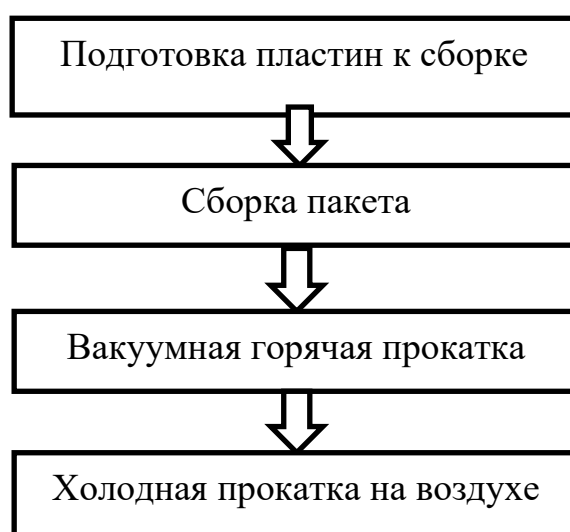


Рисунок.2.3. Схема одного технологического цикла получения многослойного композита

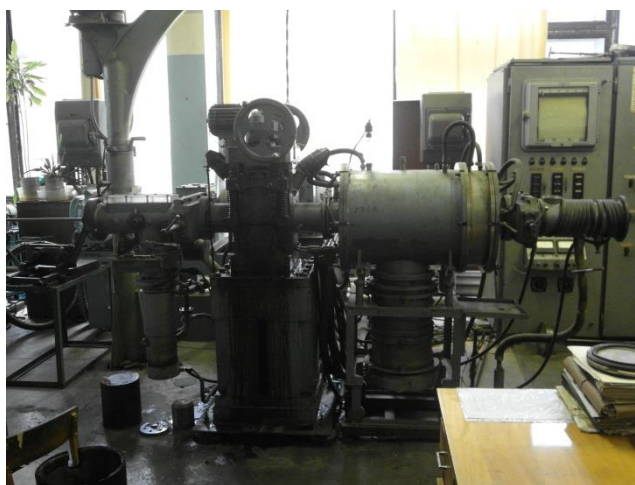


Рисунок.2.4. Вакуумный прокатный стан



Рисунок.2.5. 4 –х валковый прокатный стан Cvarto

2.2.2. Технология приготовления слоистых образцов Cu-Nb

Слитки меди и ниобия прокатывали вгорячую, а затем в холодную на воздухе до толщины 0,3 мм. Нарезали на карточки размером 50*100 мм. Очищали от грязи и окислов ацетоном. Собирали поэтапно три сборки из фольг ниобия и меди. Исходные пластины размером 50*100 мм, толщиной 0,35 мм собирали в пакет толщиной 11,2 мм и скрепляли заклепками. Перед сборкой поверхность пластин обрабатывали шлифовальной бумагой для очистки поверхности от окислов и создания шероховатости. Прокатку в вакууме проводили при температуре 750-800°C, время выдержки образца при этой температуре составляло 15 мин. Прокатку проводили в два прохода с суммарным обжатием 40 %. Далее образцы прокатывали на воздухе при температуре 20°C с обжатием 10 % за проход. Конечная толщина прокатанного пакета составляла 0,35 мм. Сборка пакетов во втором и третьем технологических циклах производилась из пластин, прокатанных в предыдущем цикле. В результате получали наноламинат с большим числом слоев меди и ниобия со средней толщиной слоев 11 нм.

2.2.3. Технология приготовления слоистых образцов Nb/31-50%NbTi

Сплавы ниобия с 31 масс. %Ti выплавлялись в электронно-лучевой печи на массивной водоохлаждаемой Cu-изложнице. Выплавленные слитки имели форму сутунки длиной 215-230 мм и массой около 310 г.

Первоначально выплавлялся сплав Nb-50 масс. %Ti. Шихтовым материалом для него были полосы ниобия марки НВЧ и йодидного титана толщиной от 0.2 до 0.4 мм, которые укладывали, чередуя их между собой. С учётом разницы давления паров ниобия и титана (рис. 2.6) титан брался с 5%-м превышением, по сравнению с ожидаемой концентрацией его в сплаве. Этот сплав раскатывался в полосу, отрезки которой служили шихтовочной составляющей для сплава Nb-31 масс. % Ti. Второй составляющей шихты были полосы ниобия. Каждый слиток сплава претерпевал не менее пяти проходов электронного луча.

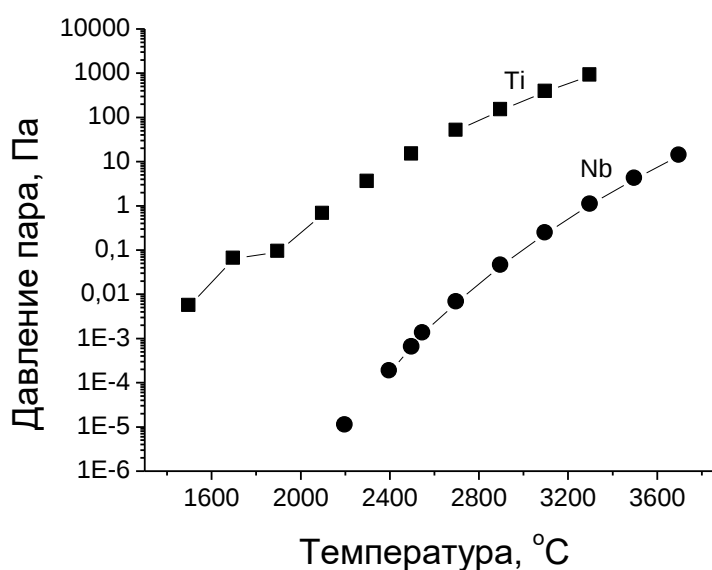


Рисунок. 2.6. Зависимости давления пара ниобия и титана от температуры [2]

Полученные слитки разрезались на две равные половины, каждая из которых прокатывалась при комнатной температуре в ленту толщиной 0,3 мм и шириной ~50 мм. Кроме того, от каждого слитка отрезались три образца (один из середины и два – с торцов) для определения содержания титана в сплаве.

Состав слитков сплава определялся с помощью рентгеноспектрального анализа. Отклонение состава по длине слитков составляло $\pm 1.5-2\%$, отклонение состава от слитка к слитку – $\pm 3\%$.

Слоистый композит типа металл-сверхпроводящий сплав получали аналогичным способом, что и композит типа металл–металл. В качестве сверхпроводящих слоев были выбраны 2 деформируемых сплава: Nb -31% и 50 %

Ti (здесь и далее мас. %), а в качестве нормальных прослоек использовали слои из ниобия. Первый из сплавов обладает самой высокой из всех сплавов Nb-Ti критической температурой T_c , равной $\sim 9,8$ К, другой - большим вторым критическим магнитным полем H_{c2} - ~ 11 Тл при 4,2 К. То, что ниобий является сверхпроводником 2 го рода, не мешало ему исполнять роль нормального металла, так как измерения критического тока проводили в критических полях, во много раз превышающих его второе критическое поле. Композиты содержали от ~ 1200 до ~ 29000 слоев из ниобия и сплава. При толщине ленты 0,3 мм расчетная толщина слоев изменялась от ~ 140 до ~ 10 нм соответственно.

В композитах Nb/Nb-50Ti через равные количества слоев сплава и ниобия располагались слои из меди. Их количество, считая два наружных слоя, равнялось 16. Толщина Cu-слоев - $\sim 9,7$ мкм. Толщины слоев ниобия и сплава были одинаковы.

Композиты Nb/Nb-31%Ti отличались тем, что имели только 2 наружных Cu-слоя толщиной ~ 9 мкм и толщина слоев ниобия, по сравнению со слоями сплава, была в 1,5 раза меньше толщины слоя сплава. Было изготовлено по пять вариантов композитов со сплавом 50 и 31 % титана, отличавшихся толщиной слоев ниобия и сплава (см.табл.2.1).

Слоистые композиты типа металл-сплав получали методом поэтапной прокатки. Для лент, содержащих слои из сплава с 50 % Ti, каждый этап включал сборку многослойного пакета, горячую прокатку пакета и прокатку его при комнатной температуре. Горячую прокатку проводили на вакуумном прокатном стане с предварительным нагревом до 950°C за один или два прохода с деформацией за проход $\sim 25\%$. Такой режим прокатки и подготовка соприкасающихся поверхностей, заключающаяся в очистке от жирового слоя и обработке металлическими щетками, обеспечивали получение после вакуумной прокатки монолитной заготовки. На первом этапе пакет собирали из фольг ниобия и сплава толщиной 0,3 мм. Чтобы получить набор композитных лент с различной толщиной отдельных слоев, в каждом из ленточных вариантов исходные количества фольг ниобия и сплава были различны. Например, для ленты с

максимальным числом слоев (675-ниобия, 540 – сплава), а значит с максимальной их толщиной, число ниобиевых фольг было равно 5, число фольг сплава – 4, а для ленты с максимальным числом слоев (7440 – Nb, 6975 – сплава) и минимальной их толщиной исходное количество Nb-фольг равнялось 16, число фольг сплава – 15. На 2 этапе пакет состоял из 9 и 31 уже многослойных фольг толщиной 0,3 мм соответственно для первого и последнего композитных вариантов, полученных после первого этапа; на третьем этапе – из 15 еще более многослойных фольг после второго этапа и 16 Cu-фольг толщиной 0,3 мм. Медь вводили в качестве стабилизатора по аналогии с традиционными многожильными сверхпроводящими кабелями.

При получении композитов со сплавом Nb-31%Ti перед вакуумной прокаткой проводили операцию вакуумной диффузионной сварки многослойных пакетов при температуре 800-850°C под давлением 13-18 МПа. При сборке первоначальных пакетов использовали Nb-фольги толщиной 0,2 мм. На третьем этапе пакет, собранный только из фольг второго этапа прокатки и сваренный под давлением, перед вакуумной прокаткой заворачивали в отожженную медную фольгу толщиной 0,3 мм.

Композиты с максимальным числом слоев дополнительно прокатывали до толщины 0,15 и 0,075 мм, и тогда толщина слоев ниобия и сплава становились равной соответственно ~ 5 и ~ 2,5 нм.

Таблица 2.1. Основные исходные параметры различных серий образцов, приготовленных по технологии создания слоистых композитов методом многоциклового прокатки.

Номер варианта	Количество слоев в образце, шт.			Расчетная толщина слоев, нм		
	Nb	сплав	Cu	Nb	сплав	Cu
Первая серия композитов с Nb-50%Ti						
1	675	540	16	675	540	9680
2	990	825	16	990	825	9680
3	1800	1575	16	1800	1575	9680
4	2850	2565	16	2850	2565	9680
5	7440	6975	16	7440	6975	9680

Вторая серия композитов с Nb-31%Ti						
1	1395	1116	2	90.9	137.6	9100
2	2046	1705	2	61.2	91.8	9100
3	2730	2340	2	43.8	67.2	9400
4	5700	5130	2	20.9	31.2	9400
5	14880	13950	2	7.9	11.8	9400

Номер варианта	Количество слоев, шт.			Расчетная толщина слоев, нм			КЗ
	ниобия	сплава	меди	Нио бия	сплава	меди	
Серия композитов со слоями из сплава Nb-50%Ti							
1	675	540	16	119,	119,5	9680	0,215
2	990	825	16	5	80,0	9680	0,220
3	1800	1575	16	80,0	57,3	9680	0,223
4	2850	2565	16	57,3	26,8	9680	0,229
5	7440	6975	16	26,8	10,1	9680	0,234
				10,1			
Серия композитов со слоями из сплава Nb-31%Ti							
1	1395	1116	2	90,9	137,6	9100	0,473
2	2046	1705	2	61,2	91,8	9100	0,523
3	2730	2340	2	43,8	67,2	9400	0,523
4	5700	5130	2	20,9	31,2	9400	0,533
5	14880	1395	2	7,9	11,8	9400	0,550

2.2.4. Метод диффузионной сварки под давлением

Методом диффузионной сварки под давлением получали образцы слоистого композита систем Ti-Al и Ti-Al-Me. Для получения более хорошего диффузионного контакта использовали метод спекания под давлением. Для этого использовали

модернизированную вакуумную ($1,33 \times 10^{-8}$ МПа) установку диффузионной сварки УДС-10 (рис 2.7) с усилием F до 10 Т. Её нагреватель 4 из высокопрочного графита специальной конфигурации способен выдавать температуру более 1700°C .

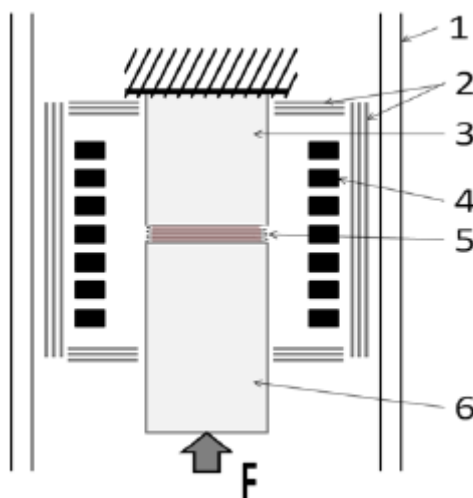


Рисунок 2.7. Схема и расположение основных узлов установки УДС-10 для спекания под давлением: 1 – корпус камеры, охлаждаемый водой, 2 – система тепловых экранов из графитовой прессованной ваты, 3 – неподвижный пуансон, 4 – нагреватель из высокопрочного графита, 5 – образец либо пресс-форма с порошковой смесью, 6 – подвижный пуансон

Образцы необходимого состава размером $40 \times 50 \text{ мм}^2$ толщиной 2-3,9 мм с соотношением толщин 1,1-3,6 мм в пресс-форму из высокопрочного графита диаметром 42 мм, обертывали углеродной фольгой, чтобы образец не приваривался к давящему пуансону и не загрязнял камеру установки и спекали под давлением в 2 этапа в вакууме $\sim 1,33 \times 10^{-8}$ МПа:

I. 500°C , нагрузка 200 кг, в течение 1-3 часов

II. 1050°C , нагрузка 1,5 - 2 Т, в течение 30 мин

В результате получали образцы прямоугольного размера и толщиной 1,5-3,6 мм.

Диффузионную сварку пакетов Ti/Al производили в вакууме не ниже, чем 10^{-4} торр. Установка имела камеру с графитовым нагревателем, способным давать температуру, равную 1700°C . Пакет размещался между неподвижным и подвижным пуансонами, изготовленными также из графита. Максимально возможное усилие – 10 Т.

Так как пакет содержал легкоплавкую составляющую, то ДС проводилась в два этапа. Во избежание вытекания алюминия пакет вначале выдерживался при температуре ниже его температуры плавления и давлении порядка 15 МПа в течение нескольких часов. На этом этапе алюминий связывался в химическое соединение с наибольшим его содержанием – $TiAl_3$. Давление затем снималось, а температуру начинали поднимать с относительно небольшой (130–170 град./ч) скоростью, чтобы возможно оставшийся алюминий не смог вытекать из пакета. Давление прикладывалось лишь при достижении температуры 2-го этапа сварки или по истечении 10–15 мин выдержки. При необходимости 1-й и 2-й этапы ДС могли проводиться раздельно.

2.2.5. Технология приготовления слоистых композитов системы Ti-Al

При изготовлении данного вида композитов использовалась как обычная пищевая алюминиевая фольга, толщиной 10 мкм, так и фольга из алюминиевого сплава.

Технология изготовления фольги из алюминиевого сплава. Фольга из алюминиевого сплава использовалась при сборке пакетов многослойных композитов, полученных комбинацией диффузионной сварки под давлением и холодной прокатки на воздухе.

При постановке задания для сборки многослойных пакетов было решено использовать фольги не чистого алюминия, а Al-сплава с 2 масс. % Si. Легирование алюминия кремнием обусловлено желанием сделать его более прочным, т. е. увеличение его сопротивления пластической деформации по сравнению с чистым алюминием. Кроме того, Si является полезным аналогом алюминия, легко образуя с Ti химические соединения.

Материалом для изготовления фольг служил сплав Al -2 масс. % Si. Слитки сплава получали методом вакуумной индукционной плавки, используя в качестве шихтовых материалов слитки из высокочистого алюминия и кремния полупроводниковой чистоты.

Переплавку Al-слитка с добавлением 2 масс. % Si осуществляли в индукционной печи А533-25 (рисунок 2.8) в вакууме $2,67 \times 10^{-7}$ МПа с

использованием графитового тигля. Для удобства при последующей прокатке разливку расплава проводили в массивный прямоугольный кристаллизатор из меди размерами 200×100×20 мм.



Рисунок 2.8. Индукционная печь A533-25

После переплавки поверхность слитка фрезеровали с целью удаления поверхностных дефектов, отрезали прибыльную часть и слиток распиливали пополам. В результате получали две заготовки размером 50×15×180 мм. Далее заготовки раскатывали до требуемых толщин (105, 80, 69, 50, 25 мкм) на 4-х валковом прокатном стане Cvarto (рисунок 2.5).

Технология изготовления фольг из титана. В качестве титановой фольги использовали уже имеющуюся фольгу титана толщиной 50 мкм для изготовления образцов 1 серии. Для получения образцов 2 ой серии использовалась также титановая фольга толщиной 100 мкм. Данную фольгу получали методом прокатки в горячую на вакуумном прокатном стане (рисунок 2.5.) с промежуточными отжигами.

Сборка многослойных пакетов. Сборка пакетов осуществлялась по специально разработанной схеме из отдельных элементов книжной формы (рис. 2.9.). Такая схема позволяет просто и быстро собирать пакеты из нескольких десятков элементов тугоплавкой металлической составляющей, скреплённых между собой и перемежающихся фольгами легкоплавкой (алюминиевой)

составляющей. После такой сборки пакет представляет единую конструкцию, позволяющую производить с ним технологические процедуры. А также сборка производилась и обычным чередованием фольг титана и алюминия.

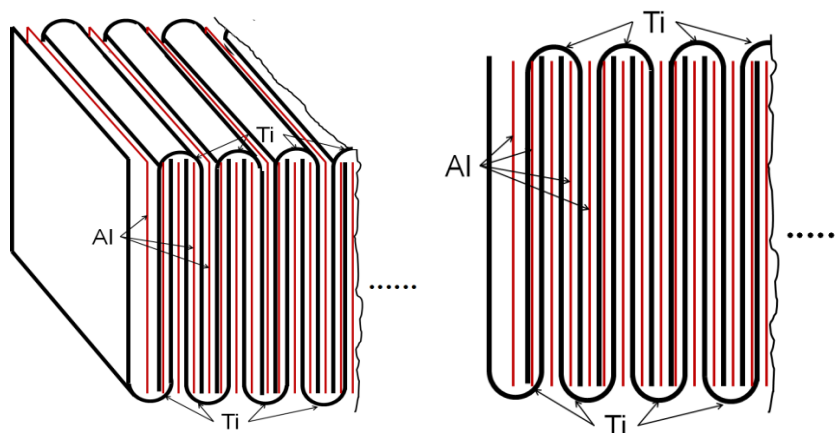


Рисунок. 2.9. Схема конструкции собранного многослойного пакета Ti/Al

По технологии создания многослойных композитов было изготовлено две серии образцов, основные исходные параметры которых представлены в таблице 2.2.

Серия образцов	Расчетное количество слоев		Расчетная толщина слоев		Расчетное соотношение толщин слоев	Расчетная толщина образцов
	n(Ti), шт.	n(Al), шт.	t _{Ti} , мкм	t _{Al} , мкм	t _{Ti} /t _{Al}	t, мм
1	42	41	50	9	5.5	2,5
	44	43	42	14	3	2.45
	42	41	50	20	2,5	2,92
	44	43		30	1.67	3.49
	44	43		40	1.25	3,8
2	1 цикл					
	22	21	100	30	3,3	2,83
	22	21	100	70	1,43	3,67
	36	35	50	25	2,5	2,675
	42	41	50	10	5	2,51
	2 цикл					

			37,4;50	11,2;30	3,3	2,45
			43,5;50	30,5;70	1,43	3,55
			30,8;50	15,4;25	2,5	3,475
			25,8;50	5,1;10	2,5	2,675

Технология приготовления слоистых композитов первой серии

Пакеты многослойных образцов первой серии собирались из 44 Ti фольг и 43 фольг из алюминия и отличались друг от друга только соотношением толщин t_{Ti}/t_{Al} . Для этого t_{Ti} во всех пакетах оставалась равной 50 мкм, а t_{Al} = 9, 14, 20, 30 и 40 мкм, тогда $t_{Ti}/t_{Al} \approx 5,5; 3; 2,5; 1,67$ и $1,25$ соответственно. В предположении, что взаимодействие титана и алюминия будет полным, по диаграмме состояний Ti–Al фазовый состав композита должен будет находиться в области интерметаллического соединения Ti_3Al , двухфазной области (Ti) + Ti_3Al и области Ti_{ss} – твердого раствора алюминия в титане, а также в областях остальных интерметаллических соединений таких, как $TiAl$, $TiAl_2$ и $TiAl_3$.

Технология приготовления образцов заключалась в сборке пакетов и последующей диффузионной сварке на УДС-10 (см. рис.2.7). Внешний вид установки представлен на рисунке 2.10.

Вследствие низкой температуры плавления алюминия сварку проводили в 2 этапа. Чтобы исключить вытекание алюминия, пакет нагревали до 520°C и выдерживали в течение 5 часов при небольшом давлении, равном 1 МПа. Кроме того, на этом этапе за счет связывания алюминия в соединение Ti_3Al создавался хороший диффузионный контакт между всеми слоями в пакете. Второй – высокотемпературный (1050°C, 30 мин) этап диффузионной сварки – обеспечивал образование упрочняющих слоев интерметаллидов. Давление к пакету, равное 10 МПа, прикладывалось только в течение последних 15 мин выдержки при 1050°C. С целью изучения эволюции структурно-фазового состава сваренных композитов была предпринята серия из 2 термических обработок: 850°C, 5 и 10 часов. Термообработки проводились в вакуумной печи.



Рисунок 2.10. Модернизированная установка диффузионной сварки УДС-10.

Технология приготовления слоистых композитов второй серии.

Во второй серии многослойных образцов использовался метод горячей прокатки. Технология их приготовления состояла из двух циклов сборки пакетов. В 1-м цикле пакеты собирались из фольг Ti толщиной 100 мкм и фольг Al – 30 и 70 мкм ($t_{Ti}/t_{Al} = 3.3$ и 1,43). Во 2-м цикле пакеты собирались из многослойных Ti/Al-фольг толщиной 1180 и 1600 мкм, полученных после 1-го цикла, чередующихся с Ti фольгой толщиной 50 мкм и Al-фольгами толщиной 30 (70) мкм. В первом цикле собранные в пакет фольги подвергались низкотемпературной сварке при 500-520°C и 2,15 МПа в течение 1 ч с последующей прокаткой при комнатной температуре до толщины 1,1 и 1,6 мм. В 2-м цикле пакеты из фольг [(Ti/Al)/Al] толщиной $\approx 2,24$ и 3,55 мм сваривали с использованием УДС-10 по режиму: (1) 500°C, 1 ч при давлении 2,15 МПа + (2) 1000°C, 30 мин при давлении 16 МПа.

В данной серии экспериментов основной целью низкотемпературной ДС было обеспечение прочных диффузионных контактов между слоями в пакетах для их последующей деформации.

2.2.6. Технология приготовления слоистых композитов системы Ti–Al–Me

Многослойные композиты на основе системы Ti–Al–Me изготавливались методом диффузионной сварки под давлением из фольг титанового сплава и алюминиевого сплава.

Технология изготовления фольги из титанового сплава.

Фольга из титанового сплава использовалась при сборке пакетов многослойных композитов, полученных диффузионной сварки под давлением.

Для повышения прочностных характеристик этих композитов было решено применить такой метод как легирование. Легирование цирконием титанового сплава обеспечит композиту высокое сопротивление ползучести и высокую длительную прочность до 650°C, а легирование молибденом и ниобием увеличивает жаропрочность и повышает жаростойкость с сохранением высокой пластичности при нормальных и умеренных температурах.

Материалом для изготовления фольг служил сплав Ti–10вес %Zr – 5 вес. % Mo – 5 вес. % Nb. Слитки сплава получали методом индукционной плавки во взвешенном состоянии (левитационной плавки) в атмосфере аргона, используя в качестве шихтовых материалов обрезь титановой фольги, стружку молибдена, ниобия и циркония.

Метод индукционной плавки во взвешенном состоянии

В качестве технологии получения прекурсоров требуемого состава применялась индукционная плавка во взвешенном состоянии (левитационная плавка) в атмосфере аргона. Высокая чистота и однородность химического состава образцов при этом обеспечивается отсутствием контакта расплава в момент плавки со стенками тигля и интенсивным его перемешиванием под действием постоянного и переменного электромагнитных полей. Шихтовую заготовку в виде спрессованной таблетки массой 14 граммов помещали внутрь индуктора установки индукционной плавки. Для более эффективного взаимодействия компонентов, таблетку отжигали при 700°C, 1000°C и температуре начала оплавления ниобиевой фольги в течение 1 минуты. После серии отжигов полностью расплавленную каплю выливали в массивную медную изложницу. Выплавленные таким способом образцы представляли собой цилиндры диаметром 8 и длиной 50 мм.

Всего получилось 7 слитков сплава, которые в дальнейшем решили соединить в один слиток с помощью электронного луча.

Переплавку Ti – сплава осуществляли на установке электронно-лучевой плавки ЭМО (рис.2.11).



Рисунок.2.11. Установка электронно-лучевой плавки ЭМО.

Положили 7 слитков в медный ручейковый кристаллизатор и проплавляли электронным лучом, получили один слиток в виде капли. С помощью переплавки выравнивали состав титанового сплава и избавились от ненужных примесей таких как, кислород и углерод.

Далее титановый сплав докатывали в горячую на вакуумном прокатном стане при 1000°C до толщины 2 мм с промежуточными отжигами при температуре 1200°C в течение 1 часа. Затем сплав прокатывали в холодную на прокатном стане Кварто до толщины 140 мкм с промежуточными отжигами при температуре 1000°C в течение 1 часа. Карточки сплава почистили в бензине и промыли в ультразвуковой ванне в ацетоне. Были нарезаны на пластины одинакового размера: 16 пластин $30 \times 25 \text{ мм}^2$ толщиной 145 мкм и 10 пластин размером $45 \times 30 \text{ мм}^2$ толщиной 170 мкм. В качестве второй составляющей использовался сплав алюминия с 2% кремния, докатанный до 40 мкм в холодную. Также при сборке данных композитов использовалась фольга алюминиевого сплава, технология изготовления которой была описана выше.

Сборка слоистых пакетов композита Ti-Al-Me.

Пакеты слоистых образцов TiMe/AlSi собирались из 16 (10) Ti-Me – фольг и 15(9) Al-Si фольг и различались соотношением толщин $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$. Для этого $t_{\text{Ti-Me}}$ равнялась 145 и 170 мкм, а $t_{\text{Al-Si}}$ – 40 и 65 мкм, тогда $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} \approx 3,6$ и 2,6 соответственно.

Технология изготовления образцов композита TiMe/AlSi заключалась в сборке пакетов и дальнейшей диффузионной сварке под давлением в два этапа, т.е. аналогично технологии приготовления композита Ti/Al, только без термообработки.

2.3. Методы исследования структуры

2.3.1. Изготовление металлографических шлифов

Перед началом проведения металлографического анализа все образцы подвергались стандартной пробоподготовке, включающей в себя следующие этапы:

- 1). электроэрозионный станок – для вырезки образцов из пакетов;
- 2). заливка образцов в эпоксидные или акриловые смолы;
- 3). шлифовка поверхности образцов с применением шлифовальной бумаги с зернистостью от 240 до 2400P;
- 4). полировка поверхности образца до зеркального блеска с помощью алмазных суспензий, коллоидной суспензии оксида кремния с размером частиц 0,05 мкм на полировочном сукне;
- 5). промывка и очистка в ультразвуковой ванне.

Шлифование образцов проводили с использованием шлифовально-полировальных комплексов Montasual и Metasineх по стандартной методике. Шлифовка производилась на SiC шкурках зерном от 240 до 2400P.

Полировку поверхности образцов осуществляли с применением алмазных поликристаллических суспензий зернистостью 6 и 3, финальную полировку делали на L1 и L2 жидкостях, а также на Al₂O₃ и SiO₂ суспензиях зернистостью 0,05 мкм на специальных полировочных тканях.

После полировки все образцы промывались в этиловом спирте или ацетоне, используя УЗ-ванну, высушивались на воздухе и до просмотра на микроскопах высокого разрешения хранились в эксикаторе. Контроль качества поверхности образцов в процессе шлифования и полировки производился на оптическом микроскопе Neophot 2.

2.3.2. Рентгеновские методы исследования

Фазовый состав и контроль процесса механического легирования осуществлялись по рентгеновским спектрам, которые снимали с поверхности металлографических шлифов (плоскость шлифов выбирали перпендикулярно направлению прокатки) до их травления на дифрактометре Siemens В-500 в излучении CuK_α в режиме на отражение с площади шлифа 1×10 мм. Качественный фазовый анализ осуществлялся сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний d/n со штрих - рентгенограммами фаз банка эталонов дифракционных спектров JCPDS (прежнее название ASTM).

Метод прямых полюсных фигур

В процессе холодной прокатки исследовали формирующуюся в слоях меди и ниобия кристаллографическую текстуру (прямые полюсные фигуры). Съемку прямых полюсных фигур проводили в MoK_α излучении с помощью специального автоматизированного текстургонометра, разработанного в ИФТТ РАН.

Дифрактометрическое исследование текстур было проведено методом “наклона” (“на отражение” по Шульцу), [52], с помощью разработанной и изготовленной в ИФТТ текстурной приставки к усовершенствованному дифрактометру ДРОН-3,0. Использовали монохроматизированное излучение MoK_α на падающем пучке, более высокая проникающая способность которого в сравнении с характеристическим излучением меди обеспечивала большую доступную глубину рентгеновского анализа в образце.

Съемку полюсных фигур (ПФ) слоев меди и ниобия провели в «по точкам» в интервале углов наклона (полярных углов) $\vartheta = 0-70^\circ$ с шагом в 5° , шаг по азимутальному углу φ , изменявшемуся в интервале $0-360^\circ$, также составлял 5° . Цикл съемки полюсных фигур начинался с установки образца в положение $\vartheta = 70^\circ$,

$\varphi=0^\circ$, набора прошедших амплитудную дискриминацию и усиление зарегистрированных ФЭУ (фотоэлектронный умножитель) импульсов дифракции в течении 3 секунд и записи в файл этого числа импульсов дифракции совместно с угловыми координатами точки съемки на полюсной фигуре (ПФ), последующего поворота на шаг по углу φ и нового измерения числа сосчитанных импульсов дифракции. Повороты по углу φ продолжали в пошаговом режиме до прохождения полной окружности, затем следовал переход на меньший угол наклона (угол ϑ уменьшается на величину шага в 5°), и повторение цикла пошаговых поворотов по азимутальному углу φ . Подобные циклы продолжали вплоть до значения $\vartheta=0^\circ$. В полученные данные вносили поправки на дефокусировку и на фон. Поправка на поглощение не требовалась в связи с достаточной толщиной образца, [52], диаметр образцов для текстурных исследований составлял 18-25 мм.

Перед съемкой текстур поверхность образца снимали либо в состоянии «как получено», либо сошлифовывали до нужной глубины параллельно поверхности и затем тщательно полировали алмазными порошками вплоть до зернистости 1/0 мкм.

Линии уровня на ПФ провели в долях от максимальной зарегистрированной для данной ПФ интенсивности дифракции после внесения поправок на фон и дефокусировку. Обычный набор линий уровня был 0,3; 0,5 и 0,8 от максимальной зарегистрированной интенсивности.

2.3.3. Сканирующая, трансмиссионная электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Структуру композитов исследовали методом сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Плоскости шлифов и фольг для этого вырезали перпендикулярно направлению прокатки композита.

Структуру наноламината Nb/Cu изучали в электронном микроскопе JEM-2000FX на просвет и в растровом режиме.

Микроструктурные исследования с получением изображений объектов во вторичных и отражённых (обратно-рассеянных) электронах и

рентгеноспектральный микроанализ выполнялись на различных цифровых электронных сканирующих микроскопах Tescan Vega TS5130MM и CamScan MV230 Института Экспериментальной Минералогии РАН. Все микроскопы имеют W-катоды и оснащены YAG-детекторами вторичных и отражённых электронов и энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами.

Обработка спектров характеристического рентгеновского излучения, полученных на микроскопах ИЭМ РАН, производилась с помощью пакета программ The Microanalysis Suite 18d+SP3 (INCA Suite version 4.15), разработанной фирмой Oxford Instruments, в основу расчетной части которых заложен алгоритм внесения матричных поправок PAP.

В том случае, когда исследовались образцы, содержащие углерод, то при установлении химического состава в каждой точке углерод не определялся, но рассчитывался "по разнице". Для контроля величины тока зонда использовался эталонный шлиф чистого ниобия, находившийся в обойме с исследуемым образцом. Однако, несмотря на предусмотренные ухищрения, анализ по углероду надо считать полуколичественным. Его хорошо использовать при относительном сравнении концентраций углерода в различных фазах.

Для микроструктурных исследований образцы металлографических шлифов либо извлекали из смолы, либо напыляли тонкий слой углерода на поверхность шлифа, залитого эпоксидной смолой, который не учитывался при проведении рентгеноспектрального анализа. В результате неодинаковой подготовки образца изображения одного объектов при съёмке его в режиме обратно-рассеянных электронов несколько отличаются между собой. Так в непокрытых углеродом образцах диэлектрические частицы окислов заряжаются и начинают "светиться", приобретая самый светлый световой контраст с размазанными краями. Тогда как в образцах, покрытых углеродом, эти же частицы имеют самый темный световой контраст с четкими границами.

2.4. Оценка механических свойств

2.4.1. Методы измерения твердости и микротвердости.

В наноламинатах Nb/Cu толщина слоя является определяющей в формировании механических свойств, поскольку от нее зависит длина пробега дислокаций в действующих системах скольжения. На примере этого композита, состоящего из 32768 слоев ниобия и меди, показано, что при холодной прокатке в интервале толщин слоев от 200-11 нм твердость композита растет с деформацией линейно. При этом изменение твердости от деформации может быть описано с помощью соотношения Холла–Петча, в котором вместо размера зерна используется средняя толщина слоев композита, изменяющаяся при прокатке.

Измерения микротвердости по Виккерсу выполнялись для образцов композитов Nb-Cu и NbTi-Nb в процессе прокатки для построения зависимости микротвердости от величины обратной квадратному корню из толщины каждого из слоев в композите и от величины деформации.

Определение микротвердости получаемых образцов проводилось по методу Виккерса с использованием твердомера ТПП-2 с постоянной нагрузкой на пружине 5 кг. По этому способу в металл вдавливаются четырехгранная алмазная пирамида с углом в вершине 136° и по величине площади получаемого отпечатка определяют твердость. Поверхность образцов для определения твердости пирамидой была тщательно отполирована до уровня металлографического шлифа. Толщина испытуемого образца 0,3–3,5 мм, т. е. не меньше, чем 1,5 диагонали отпечатка. Расстояние между двумя соседними отпечатками не менее трех диагоналей отпечатка.

Твердость образцов композита Nb-Cu после отжигов измеряли на приборе Роквелл. До толщины 1 мм измерения проводились по шкале HRB. При меньших толщинах измеряли твердость по Виккерсу. Полученные данные приводили к значениям твердости по Бриннелю (HB).

2.4.2. Определение кратковременной прочности при изгибе

Механические свойства композитов Ti/Al и (Ti–Me) –Al оценивали в первую очередь по испытаниям на 3- точечный изгиб при комнатной температуре и температурах в интервале от 600-850°C. Кратковременные испытания на изгиб были наиболее приемлемыми для наших исследований. Во-первых, многослойным образцам по их форме и размерам очень подходит схема испытаний изгибом. Во - вторых, она проста в подготовке к испытаниям и быстра по занимаемому времени, что особенно важно при высокотемпературных испытаниях.

Образцы многослойных композитов вырезались параллельно направлению прокатки Ti- и Al-фольг. Нагрузка P на образец прикладывалась перпендикулярно поверхности слоев.

Испытания механических свойств на изгиб осуществлялись в вакуумной камере установки INSTRON 1195 при комнатной температуре и температурах в интервале от 600-850°C. в атмосфере высокочистого аргона. На рисунке 2.12 показан общий вид рабочей зоны печи в вакуумной камере с системой экранов. Ниобиевый нагреватель печи имеет форму, близкую к цилиндрической. Высота нагревателя 40 мм, внутренний диаметр 23 мм. Экраны и дополнительная оснастка выполнены из молибденового сплава МчВП и вольфрама. Температуру контролировали (W-Re)-термопарой, оснастка для испытаний была изготовлена из молибдена и вольфрама.



Рисунок.2.12. Камера испытательной машины INSTRON 1195

Образцы для проведения испытаний на изгиб имели форму прямоугольных параллелепипедов с размерами поперечного сечения $(1,6-1,8) \times (2-2,5)$ мм². При длине образцов 15-18 мм базовая длина или расстояние между опорами $L = 13$ мм. Испытание на кратковременную прочность производили путем нагружения образца со скоростью 0,5 мм/мин.

Нагрузка P к образцу прикладывалась посередине между опорами L с регистрацией нагрузка – прогиб Δ в процессе нагружения с последующим пересчетом в координаты напряжение (σ) – прогиб Δ . По зависимостям σ (Δ) определялись напряжение пропорциональности $\sigma_{\text{пл}}$ и максимальное напряжение σ_{max} . Предел прочности σ_{max} определяли при максимальной нагрузке P по известной формуле (2.4.)

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (2.4)$$

где P -нагрузка, L - расстояние между опорами, b и h – ширина и высота образца. (Рис.2.12)

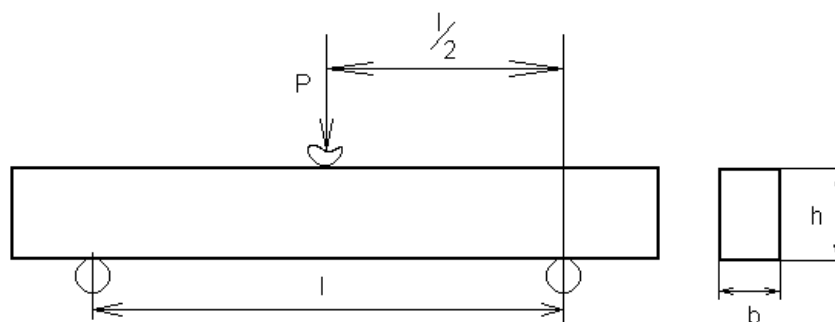


Рисунок.2.13. Схема испытания на 3-точечный изгиб

Они являются формальными аналогами соответственно предела пропорциональности и временного сопротивления при растяжении [53]. Предел пропорциональности – это напряжение, при котором отступление от линейной зависимости между P и σ достигало такой величины, что тангенс угла наклона, образованного касательной к кривой $P(\Delta)$ в точке $P_{\text{пл}}$ с осью нагрузок увеличивался на 5% своего значения на линейном участке. Напряжение σ_{max} соответствовало наибольшей нагрузке P_{max} , предшествующей разрушению образца.

Поверхность всех образцов дополнительно шлифовали абразивной бумагой с различной зернистостью и полировали на коллоидной суспензии оксида кремния до зеркального блеска.

2.4.3. Испытания на ползучесть при изгибе.

При испытаниях на ползучесть оценивалось псевдо- или мнимопластическое поведение образцов композитов под нагрузкой. Длительные испытания проводились для образцов Ti/Al и (Ti–Me)/Al поскольку этот материал должен выдерживать определенную нагрузку в течение долгого времени при рабочей температуре порядка 800°C.

В качестве характеристики ползучести выбрана величина 100-часового предела ползучести. Под этой величиной понимается величина напряжения, вызывающего деформацию в 1% за 100 часов в режиме установившейся ползучести.

Для определения данной величины при испытаниях на изгиб была проведена серия экспериментов, где измеряли деформацию образца под действием ступенчато повышающейся нагрузки в течение равных промежутков времени (6-10 часов при постоянной нагрузке) при заданной температуре испытания. Образцы нагружались по схеме рис.2.13:

При достижении нужной температуры образец нагружался по 3-х точечной схеме (см. рисунок 2.13) заданной нагрузкой и выдерживался при ней заданное достаточно длительное время. (Начальная нагрузка была в 3-4 раза меньше предельной и определялась заранее кратковременными температурными испытаниями на изгиб). Регистрировалось перемещение нижней опоры испытательной машины δ от времени τ . Вклад в перемещение вносит как прогиб образца Δ , а, на начальном этапе испытаний, так и выбор разного рода зазоров в опорах и оснастке. С течением времени зазоры выбираются [чему соответствуют начальные участки записываемой кривой $\delta(\tau)$], и далее перемещение балки отражает только величину прогиба испытываемого образца. Этому периоду соответствуют линейные участки экспериментальной кривой $\delta(\tau)$. По прошествии

достаточно длительного (7-10 ч) времени образец нагружался большей нагрузкой, и процесс повторялся.

Образцы могли испытываться с перерывами во времени. Тогда образец разгружался, охлаждался, а перед очередным испытанием на ползучесть нагружался вновь, но уже большей, нагрузкой. Каждое увеличение нагрузки соответствовало «вертикальным» ступеням на кривой $\delta(\tau)$.

Проведение таких испытаний на ползучесть в режиме 3-точечного изгиба в сочетании со специальной методикой расчета и обработки экспериментальных результатов [54, 55] позволяет получить в относительно короткие сроки оценочные характеристики ползучести материалов, пригодные, в том числе, и для сравнительного анализа образцов.

Принимается степенной закон скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ при растяжении от напряжения σ [56]

$$\dot{\epsilon} = \eta_n \left(\frac{\sigma}{\sigma_n} \right)^n, \quad (2.5)$$

где: η_n , σ_n и n – константы, одна из которых, а именно η_n выбирается произвольно. Пусть $\eta_n = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$. Тогда σ_n будет напряжением, вызывающим 1% деформации за 100 ч.

Решая задачу об изгибе стержня в условиях установившейся ползучести, для нашего случая можно получить выражение, связывающее приложенную нагрузку P и скорость прогиба образца в его центре v . Оно достаточно громоздкое, поэтому ограничимся записью в виде:

$$v = \eta_n f_1(P, L, b, h, n) f_2(\sigma_n) = \eta_n \text{const} f(\sigma_n), \quad (2.6)$$

где: L – базовая длина, b и h – ширина и высота образца. Показатель степени n легко определяется из выражения $v_1/v_2 = (P_1/P_2)^n$, как

$$n = \log_{(P_1/P_2)}(v_1/v_2), \quad (2.7)$$

Здесь P_1 и P_2 – известные нагрузки соответственно в 1-м и 2-м экспериментах, а v_1 и v_2 – скорости прогиба, вычисляемые подобно тангенсам углов наклона прямых установившейся ползучести, в 1-м и 2-м экспериментах соответственно:

$$v_i = (\delta_{1i} - \delta_{2i}) / (\tau_{1i} - \tau_{2i}), \text{ где } i = 1, 2.$$

Теперь, решая любое из двух уравнений (2.6) $v_{1,2} = \eta_n \text{const } f(\sigma_n)$, находим σ_n и строим зависимость скорости деформации v от напряжения σ , отражающую степенной закон ползучести (2.5) для испытуемого образца. Покажем, как по построенной зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ можно оценить длительную прочность исследуемого материала. Предположим, что стержень, изготовленный из него, находится под напряжением 50 МПа. Пусть согласно $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ такому напряжению будет соответствовать скорость деформации $\dot{\epsilon}$, равная $5 \cdot 10^{-6} \text{ ч}^{-1}$. Узнаем, насколько удлинится этот стержень за временной промежуток $\Delta t = 200 \text{ ч}$, если его длина $l = 100 \text{ мм}$. Так как $\dot{\epsilon} = (\Delta l/l)/\Delta t$, то:

$$\Delta l = \dot{\epsilon} \Delta t l = 5 \cdot 10^{-6} \text{ ч}^{-1} 200 \text{ ч } 100 \text{ мм} = 0,1 \text{ мм}.$$

2.4.4. Определение трещиностойкости.

Производилась оценка трещиностойкости образцов композитов Ti/Al и (Ti – Me)/ Al.

Испытания при комнатной температуре проводились на универсальной (испытательной) машине 1958У-10-1 с дополнительно изготовленной соответствующей оснасткой, включающей конструкционные элементы для нагружения образца и датчики-индикаторы Mitutoyo для преобразования величин нагрузок и перемещений в электрические сигналы, поступающие на компьютер.

Оценка трещиностойкости при комнатной температуре проводилась на образцах прямоугольного сечения с размерами $2,8 \times 2,6 \times 15 \text{ мм}$ с боковым надрезом (рис.2.14) путем испытаний на трехточечный изгиб в условиях плоской деформации.

Критический коэффициент интенсивности напряжений K^* вычислялся по максимальной нагрузке с использованием формулы (2.8) в обозначениях источника [145]:

$$K^* = \frac{P^* S}{BW^{3/2}} f(a/W), \quad (2.8.)$$

где

$$f(a/W) = 2,9(a/W)^{1/2} - 4,6(a/W)^{3/2} + 21,8(a/W)^{5/2} - 37,6(a/W)^{7/2} + 38,7(a/W)^{9/2}$$

Здесь P^* – максимальная нагрузка, S – расстояние между крайними опорами, B – толщина образца, W – высота образца, a – длина надреза.

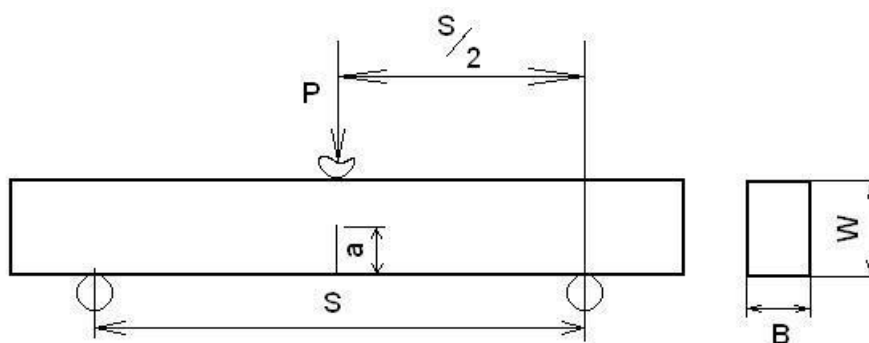


Рисунок. 2.14. Схема испытаний образцов.

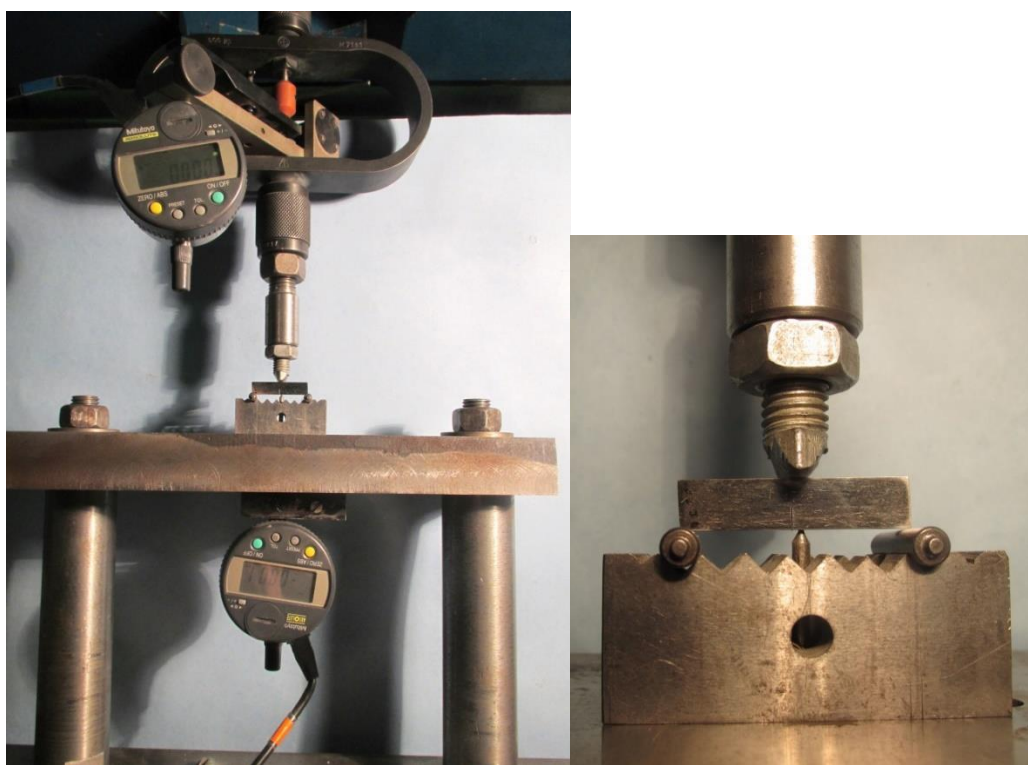


Рисунок. 2.15. Образцы с оснасткой при испытаниях.

При испытаниях регистрировалась как текущая нагрузка, так и величина прогиба образца, на рис. 2.15 видны два датчика, - один для регистрации нагрузки (сверху), другой – прогиба образца. Запись в двух координатах в данном случае позволяла не только вычислить величину K^* , но и судить о характере разрушения образцов.

2.5. Оценка сверхпроводящих свойств

Образцы для исследования сверхпроводящих характеристик представляли собой полоски шириной от 0,7 до 1,0 мм и длиной от 15 до 25 мм, которые вырезались из лент вдоль направления прокатки.

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние (критическую температуру) измеряли 4-контактным способом. Образец, находящийся в сверхпроводящем состоянии и через который пропусклся постоянный электрический ток, равный ~ 10 мА, нагревался, начиная от температуры жидкого гелия 4,2 К до тех пор, пока образец не переходил в нормальное состояние. Переход в нормальное состояние фиксировался по скачку напряжения. За значение T_c принималась температура, соответствующая середине перехода в нормальное состояние.

Зависимости критического тока I_c от напряжённости внешнего магнитного поля H измеряли при температуре 4,2 К. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом, способным генерировать магнитные поля в диапазоне от 0 до 7 Тл. При каждой величине магнитного поля снималась вольт-амперная характеристика (рис. 10). За критерий значения I_c принималось падение напряжения 0,5 мкВ на длине $l=1$ см.

Критический ток измеряли при двух ориентациях полоски ленты относительно внешнего магнитного поля соленоида: параллельно и перпендикулярно плоскости прокатки. Протекание транспортного тока в обоих случаях было перпендикулярно магнитному полю соленоида. При первой ориентации должно иметь место закрепление вихрей на межслойных границах, во втором случае – отсутствовать.

Критическую плотность тока определяли как отношение измеренного критического тока ко всему сечению. Это, так называемая, конструктивная критическая плотность тока $(j_c)_{\text{констр}}$. Критические температуры определяли по кривым сверхпроводящего перехода.

Глава 3. Особенности структурно-фазового состояния образцов слоистого композита Cu/Nb.

С помощью метода многократной прокатки, включающего трехкратно повторяющиеся циклы горячей прокатки в вакууме и холодной прокатки на воздухе, можно создавать наноразмерные металлические многослойные композиты — наноламинаты, которые являются типичными представителями наноструктурных функциональных материалов с эксплуатационными характеристиками, превосходящими свойства исходных составляющих такого композита. Они, как правило, состоят из несмешиваемых компонентов. Их используют в качестве сверхпроводников и конструкционных материалов.

В частности, система Cu–Nb интересна своими физико-механическими свойствами, как проводимость и сверхпроводимость, прочность и твердость. Такой материал является хорошим проводником и может быть использован в прикладных инженерных разработках в качестве материала с улучшенными физическими параметрами для изготовления элементов электрических устройств и механизмов, работающих в напряженных условиях [57].

Уменьшение толщины слоев в данных материалах приводит к значительному изменению их физических, механических и других свойств. В частности, при толщине слоев порядка 1 нм (такие композиты относятся к классу наноламинатов) наблюдается повышение плотности критического тока более чем на два порядка по сравнению с чистым ниобием [49]. Кроме того, уменьшение расстояния между межфазными границами Cu/Nb приводит к значительному повышению радиационной стойкости данных нанокompозитов [58], что, в сочетании с высокой механической прочностью [52,54,55], делает их перспективными для широкого круга применений в качестве радиационностойких материалов.

На сегодняшний день наиболее перспективным методом получения слоистых композитов Cu/Nb является вакуумная диффузионная сварка в сочетании с последующей многократной прокаткой на воздухе [59,56].

Особую роль в структуре наноламината отводят толщине слоя. Толщина слоя в композите, если она столь мала, что формирование дислокационных ячеек внутри

его уже невозможно, является определяющей в формировании механических свойств материала, поскольку от нее зависит длина пробега дислокаций в действующих системах скольжения (Рисунок.3. 1). Она также определяет отношение площади межфазной границы к объему фаз – фактор, оказывающий существенное влияние на процессы структурной перестройки при нагревах и на ряд физических свойств наноламинатов.

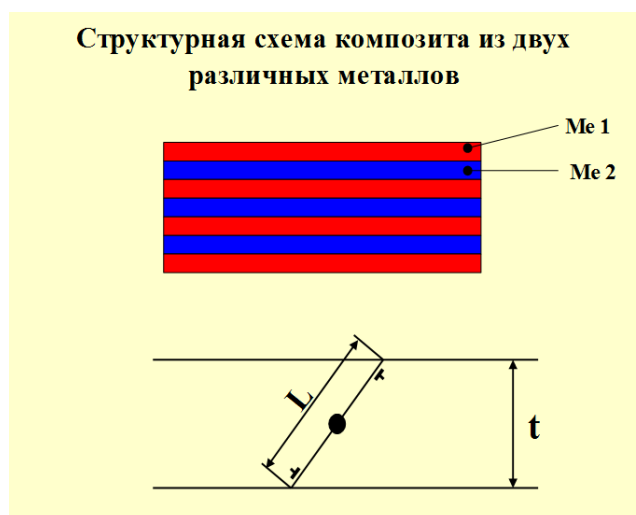


Рисунок.3. 1. Структурная схема наноламината (t – толщина слоя, L – длина пробега дислокации)

В данной работе получали образцы слоистого композита Cu/Nb путем трехкратного выполнения технологического цикла, включающего сборку пакета (по 40 пластин ниобия и меди в 1ом технологическом цикле), горячую вакуумную прокатку и холодную прокатку на воздухе [19,60]. В результате в конце третьего технологического цикла при достижении толщины 0,3 мм был получен СК, состоящий из 64000 слоев меди и ниобия со средней толщиной слоев 5 нм, что в 2 раза меньше, чем в работах [19,60]. В тоже время изменение твердости от величины деформации может быть описано с помощью соотношения Холла – Петча (3.1), в котором роль размера зерна исполняет средняя толщина слоев композита, изменяющаяся при прокатке.

$$\sigma_B = \sigma_0 + K \cdot 1/\sqrt{d} \quad (3.1)$$

В соответствии с этим соотношением, напряжение течения σ_B растет с уменьшением размера зерна пропорционально величине $1/\sqrt{d}$.

Данная работа является продолжением исследований [19,61] и ее целью является исследование деформационного поведения композита Cu/Nb при прокатке до меньшей, чем в [19, 61], толщины слоев составляющих его металлов.

3.1. Результаты электронно-микроскопических исследований

Слоистый композит Cu/Nb получали путем 3-кратного выполнения технологического цикла, включающего сборку пакета (по 40 пластин ниобия и меди в первом технологическом цикле), горячую прокатку в вакууме и холодную прокатку на воздухе [59, 61]. Во втором и третьем циклах пакеты собирали из 40 пластин, полученных в предыдущем цикле. В каждом технологическом цикле холодную прокатку начинали с толщины композита 8 мм и заканчивали при толщине 0,3 мм, что соответствовало суммарной деформации $\varepsilon = 3,3$. В третьем технологическом цикле это соответствовало изменению толщины слоев от 125 до 5 нм. В результате композит толщины 0,3 мм содержал 64000 слоев меди и ниобия со средней толщиной слоев 5 нм.

Структуру исследовали методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Образцы для микроскопических исследований вырезали перпендикулярно направлению прокатки композита.

Из диаграммы состояния системы Cu–Nb, представленной Рисунок.3. 2, растворимость меди в ниобии при температурах 800–1000°C, а температура горячей прокатки была 850–900°C, не определяется. Но в работе [57] сообщается, что она составляет 0,58–0,73 ат. %.

Структурно слоистый Cu/Nb-композит после 3 цикла должен состоять из чередующихся слоев меди и ниобия (или Cu-твердого раствора и Nb-твердого раствора) – металлов с различными кристаллическими решетками: у меди – ГЦК, у ниобия – ОЦК. В диапазоне толщин слоев от 340 до 5 нм деформация композита при прокатке в такой системе происходит по сдвиговому дислокационному механизму в соответствии с соотношением Холла-Петча.

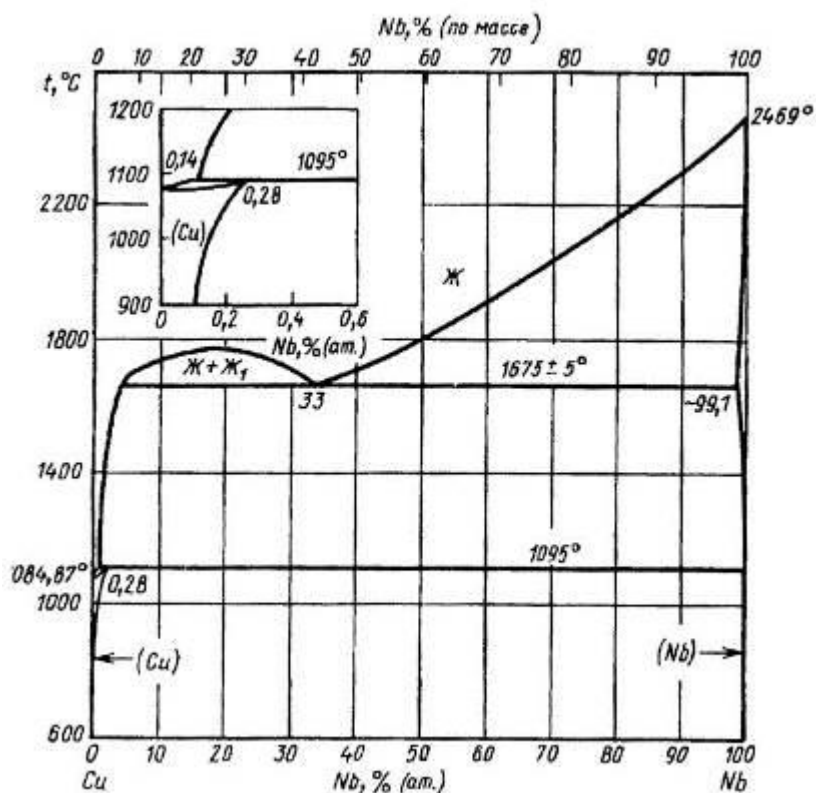
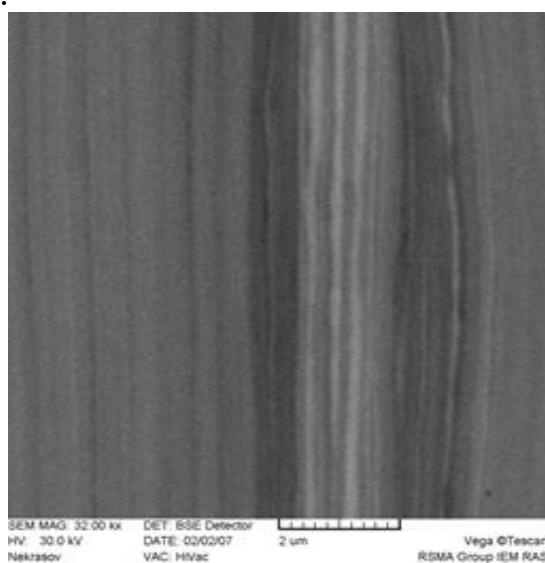
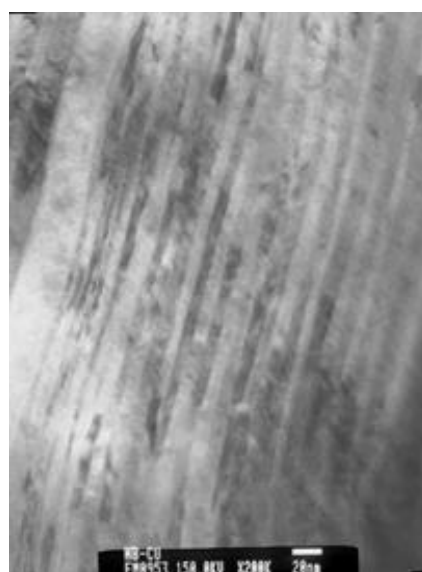


Рисунок.3. 2. Диаграмма состояния системы медь – ниобий.

Результаты микроструктурных исследований медь-ниобиевого композита после второго и третьего циклов показаны соответственно на рис. 3.3. *а* и *б*. После 2-го цикла толщина композита – 6 мм, средняя толщина слоев – 94 нм. После 3-го цикла – 0,42 мм и 6,5 нм соответственно. Границы между слоями хорошо просматриваются, сами слои имеют слегка волнообразную форму и сохраняют сплошность.



а



б

Рисунок.3. 3. Слоистая структура Cu/Nb-композит после 2-го (а) и 3-го (б) технологических циклов: соответственно растровая и просвечивающая электронные микроскопии

Отжиги композитов после 3-го цикла осуществляли в вакууме при температурах 400, 600, 750, 850, 950 и 1000 °С в течение 1 часа (Рисунок.3. 4). Микроструктура при съемке во вторичных электронах при двух увеличениях одного из них, после 1-часового отжига при 850 °С показана на рис. 3.4. На фотографиях с меньшим увеличением можно различить многослойные «пачки» предшествующего, второго цикла пакетной прокатки.

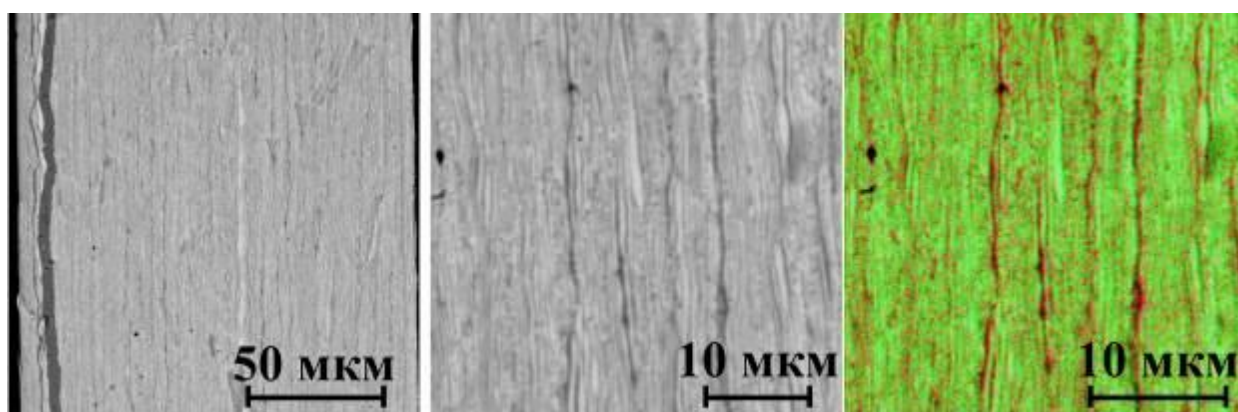


Рисунок.3. 4. Микроструктура слоистого Cu/Nb композита 3 сборки после отжига при 850°C при различных увеличениях

На Рисунок.3. 5 зафиксировано, каким стало распределение меди и ниобия в композите после 850-градусного отжига в вакууме. На самом деле мы наблюдаем взаимопроникновение меди и ниобия. Об этом можно судить по тому, что в слоях красного цвета (слоях меди) можно видеть зеленые включения (включения ниобия) и, наоборот, в слоях ниобия зеленого цвета – красные включения меди. Примерно равные объемные содержания Cu и Nb (рис. 3.5б) свидетельствуют о равных количествах Nb- и Cu-твердых растворов.

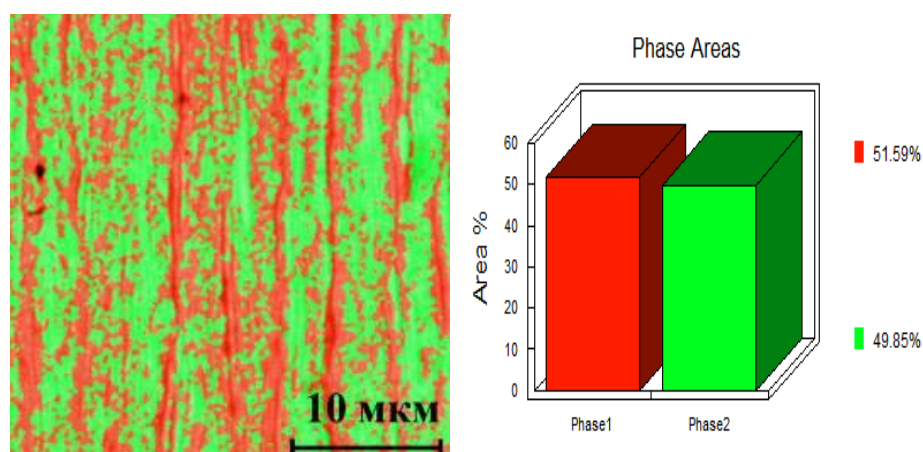


Рисунок.3. 5. Микроструктуры слоистого Cu/Nb-композита сборки 3-го цикла с распределением меди и ниобия по площади шлифа (соответственно красный и зеленый цвет фаз) (а) и диаграммы распределения меди и ниобия в %-выражении (б). Композит после отжига при 850 °С

Аналогичные изыскания, сделанные для композита после отжига при 950 °С в течение 1 часа (рис. 3.6 и 3.7), показали, что Nb-твердый раствор присутствует заметно в большем количестве, чем твердый раствор на основе меди – соответственно 64,7 и 39,9%.

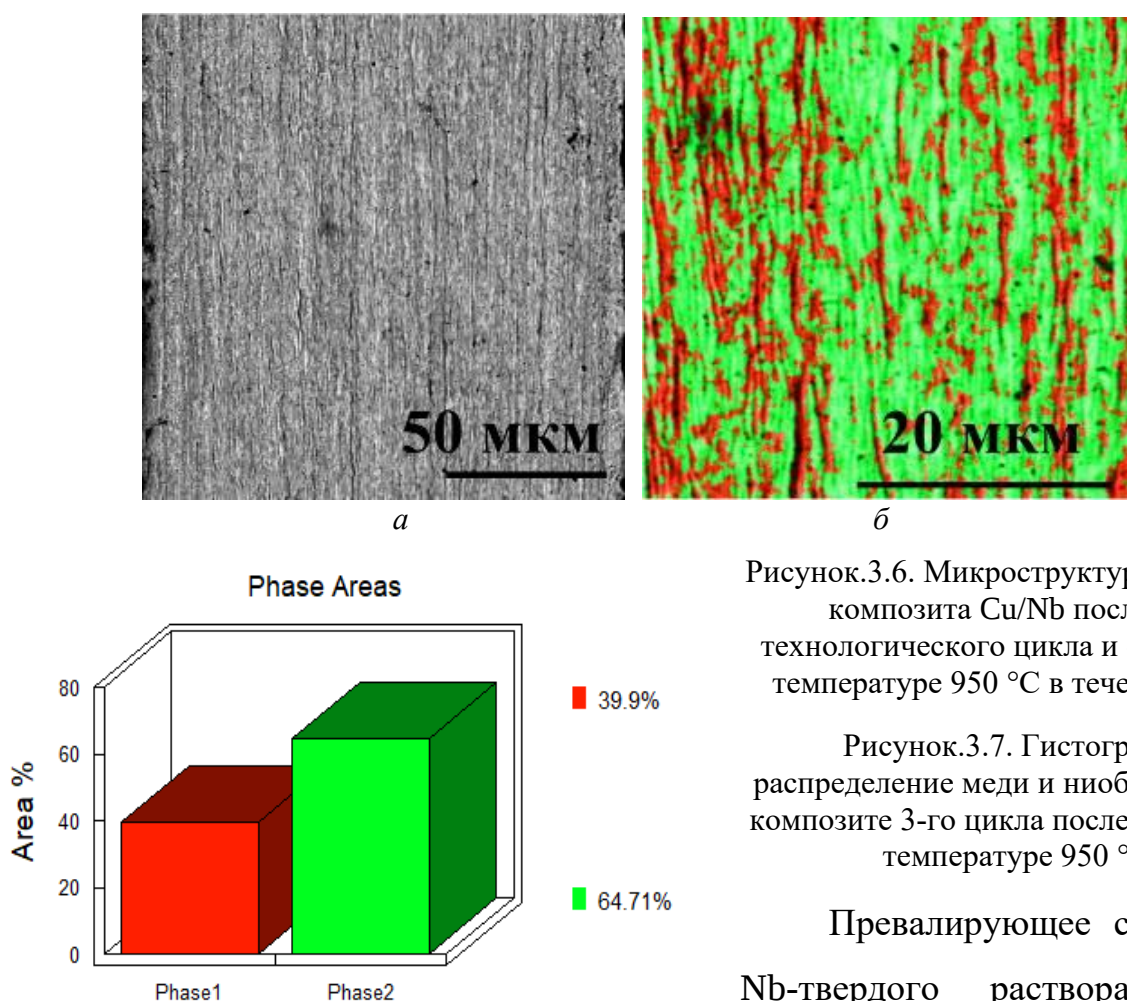


Рисунок.3.6. Микроструктура слоистого композита Cu/Nb после 3-го технологического цикла и отжига при температуре 950 °С в течение 1 часа

Рисунок.3.7. Гистограмма распределение меди и ниобия в Cu/Nb-композите 3-го цикла после отжига при температуре 950 °С.

Преобладающее содержание Nb-твердого раствора воочию отмечается на цветной микрофотографии, а медь содержится лишь в виде вытянувшихся зернистых включений и оформившихся зерен различной величины (см. рис. 3.6б).

3.2. Результаты рентгенофазовых исследований

После 3-го цикла на рентгенограмме слоистого Cu/Nb-композита обнаруживались линии ниобия (211), (200), (110) и (310) и линии меди (220), (111),

(311) и (200), относящиеся соответственно к твердым растворам на основе Nb и Cu. Никаких других фаз не было обнаружено (рис.3.8).

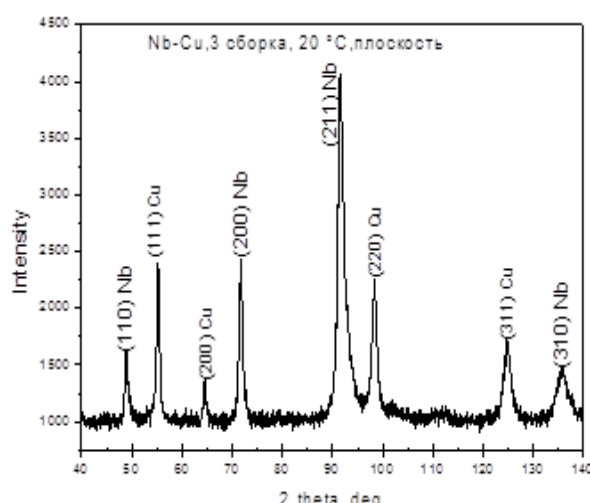


Рисунок.3.8. Рентгенограмма Nb/Cu-композита после 3-го этапа ПП толщиной 0,3 мм: при комнатной температуре, Fe-излучении.

Для выявления особенностей механизма пластического течения в Cu/Nb-композите при прокатке исследовали кристаллографическую текстуру слоев Nb и Cu, толщина которых изменялась в диапазоне от 340 до 5 нм. Съемку прямых полюсных фигур проводили в MoK α -излучении с использованием автоматизированного текстургонометра разработки ИФТТ РАН.

Отражением механизмов пластического течения является кристаллографическая текстура материала, формирующаяся в процессе его деформации. Она является следствием действующего механизма деформации, поскольку каждому сдвигу в системе скольжения соответствует определенный поворот кристаллической решетки. Если тип текстуры при деформации не изменяется, то не изменяется и механизм пластического течения, и, соответственно, механизм деформационного упрочнения. Появление других механизмов деформации, не связанных с движением дислокаций скольжения, приводит к размытию текстурных компонентов.

Анализ кристаллографической текстуры показал, что при толщине Nb-слоев, равных 340 нм, их текстура оказывается характерной для холоднокатанных ОЦК-металлов (рис. 3.9 а) и описывается непрерывным рядом ориентаций от $\{001\}[110]$

до $\{112\}[110]$. По мере приближения к слою толщиной 11 нм максимум смещается к ориентации $\{112\}[110]$ (рис 3.9 б). Далее при прокатке до толщины слоев 5 нм (рис 3.9 в, г) эта ориентация остается в текстуре основной, но ее максимумы размываются.

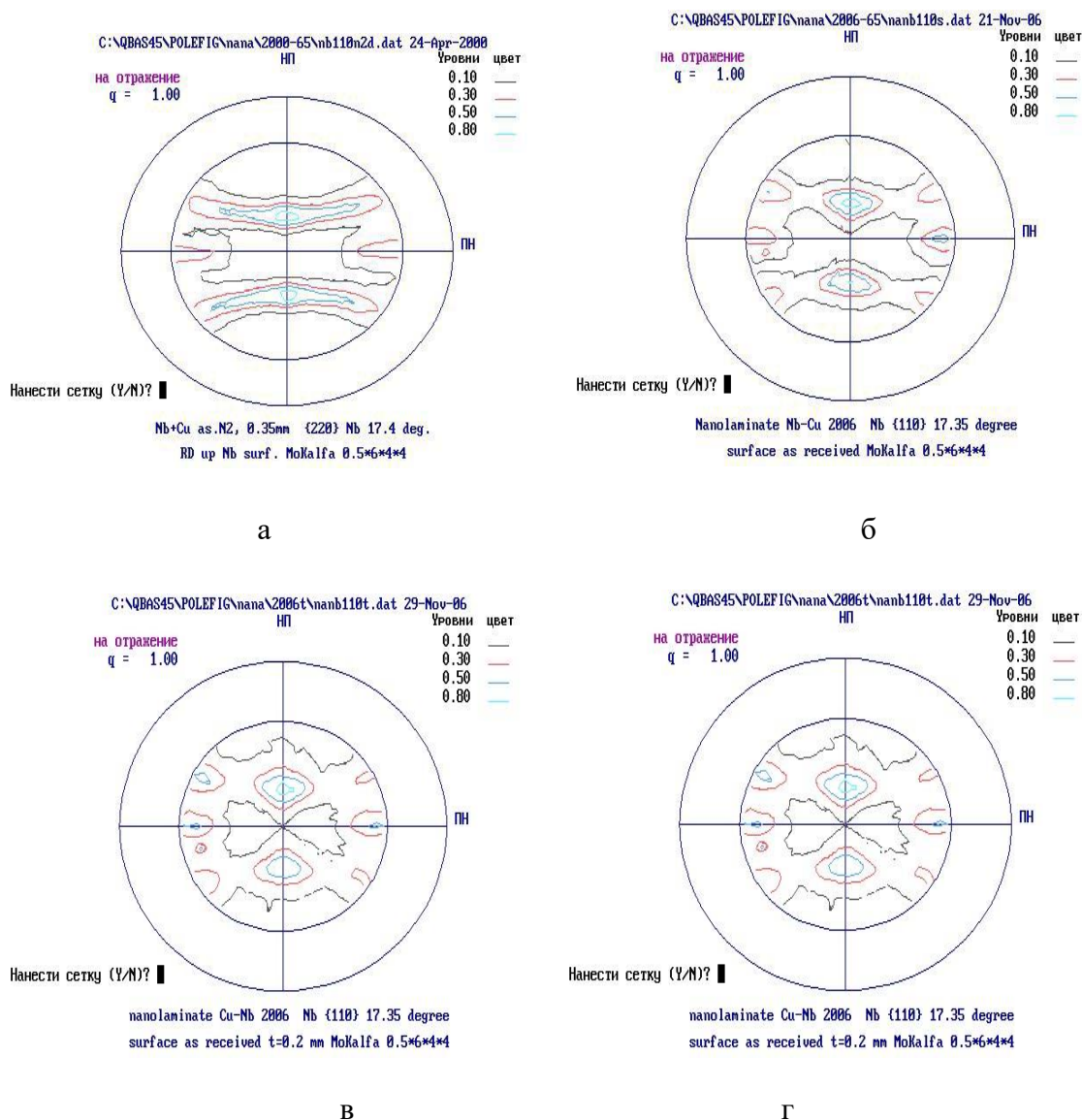


Рисунок.3.9. $\{110\}$ -полюсные фигуры текстур прокатки слоев ниобия в наноламинате Cu-Nb: а – толщина слоя 340 нм; б – толщина слоя 11 нм; в – толщина слоя 7 нм, г - толщина слоя 5 нм

В текстуре слоев меди наиболее значимые изменения происходят в интервале толщины слоев от 340 до 11 нм (рис. 3.10 а, б). При толщине 340 нм основными являются характерные для холоднокатанной меди ориентации $\{112\}[111]$ и $\{110\}[112]$. Вместе с тем при достижении толщины 11 нм основной становится ориентация $\{110\}[001]$, нетипичная и редко встречающаяся [49] при прокатке меди

с очень большими ($\varepsilon = 2,8$) степенями деформации. В нашем случае она обнаружена при $\varepsilon = 2,2$. Другие текстурные компоненты остаются, но их интенсивность существенно снижается. При последующей прокатке до толщины слоев 5 нм, как и в слоях ниобия, наблюдалось размытие максимумов идеальных ориентаций.

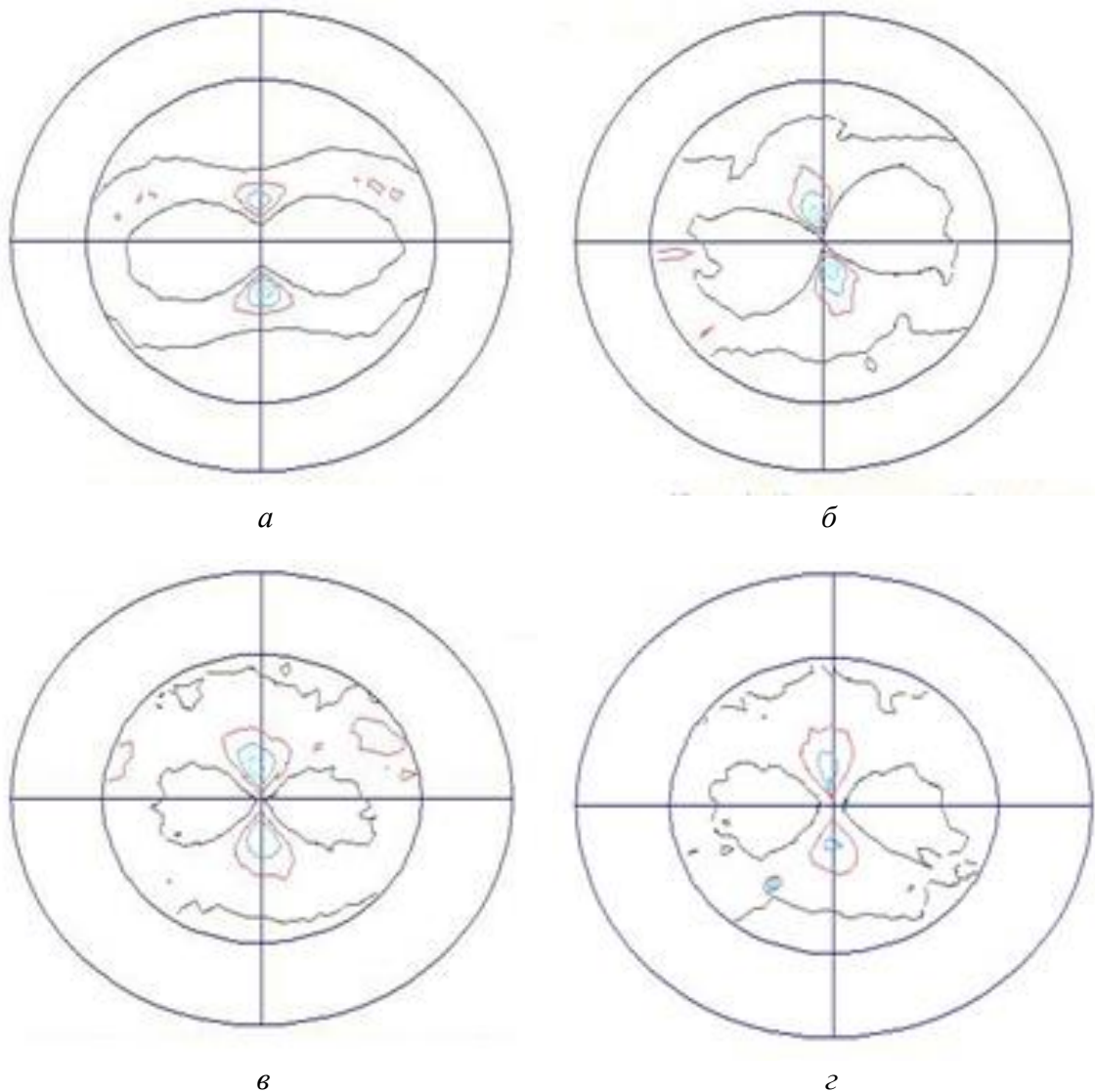


Рисунок. 3.10. $\{111\}$ -полюсные фигуры текстур прокатки слоев меди в наноламинате Cu/Nb: толщина слоя 340 (а), 11 (б), 7 (в) и 5 нм (г)

В процессе прокатки плоскости скольжения $\{110\}$ в Nb-слоях становятся параллельны плоскостям скольжения $\{111\}$ в Cu-слоях (рис.3.11). Если ориентационная компонента $\{110\}[001]$ имеет симметрию второго порядка, то нормали к 2-м плоскостям скольжения $\{111\}$ располагаются в продольных плоскостях под углом $35,26^\circ$ к направлению нормали композита. А четыре

плоскости скольжения $[110]$, имеющие с направлением нормали угол 60° , расположены в 2-х плоскостях, развернутых на 45° от продольной оси вокруг нормали.

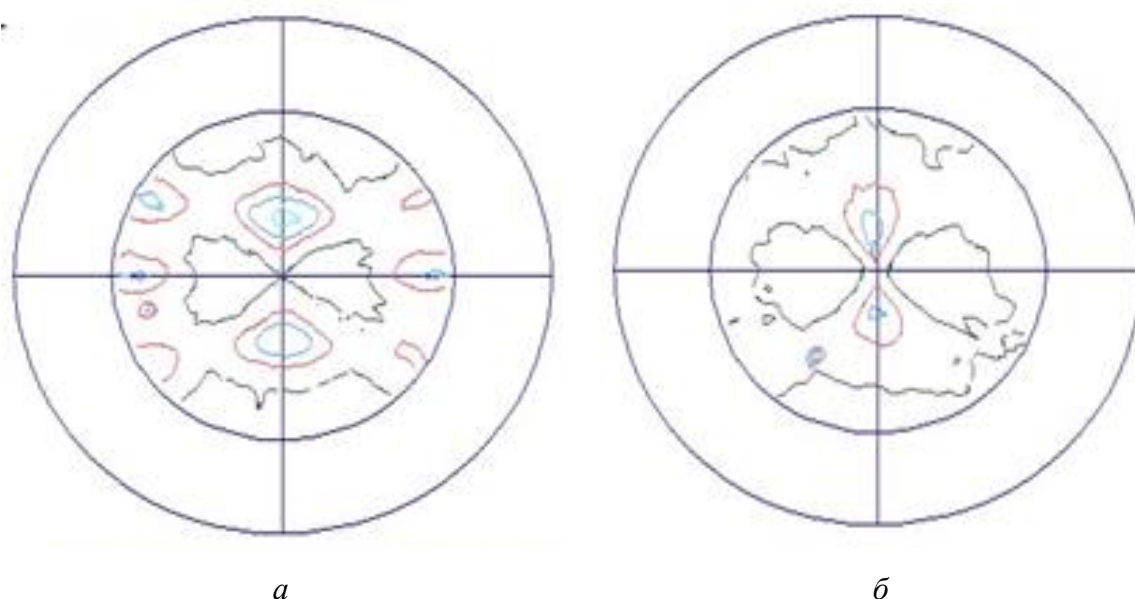


Рисунок. 3.11. Полюсные фигуры текстур слоев (110) Nb (*a*) и (111) Cu (*б*) в наноламинате Cu-Nb

В слоях ниобия текстура представлена 2-мя компонентами $\{112\}[110]$. В каждой из них имеются 2 плоскости скольжения $\{110\}$, нормали к которым расположены в продольной плоскости под углом $35,26^\circ$ к нормали композита. Соответствующие им направления скольжения $[111]$ расположены под углом 60° к направлению нормали и находятся в плоскостях, повернутых вокруг направления нормали под углом $38,3^\circ$.

Плоскости скольжения и соответствующие направления скольжения в слоях Nb и Cu оказываются с точностью до 5 угловых градусов параллельными друг другу. Очевидно, что в этом случае передача скольжения от слоя к слою путем генерации дислокаций в соседнем слое облегчается, а эффективность границ между слоями, как препятствий для скольжения дислокаций, уменьшается.

Эти данные позволяют думать, что к обычному сдвиговому механизму деформации, подтверждением которого является неизменность основных компонентов текстуры, в диапазоне толщины слоев 20–5 нм присоединяются новые релаксационные процессы на межфазных-межслойных границах, которые

рассеивают текстурные максимумы. Таким процессом может быть аккомодация сдвигов в соседних слоях. Все это нивелирует эффективность межслойных границ, как препятствий для движения дислокаций. В результате упрочнение при прокатке ослабевает.

3.3. Механические свойства слоистого Cu/Nb-композита

Для описания особенностей пластической деформации наноламината Cu/Nb при прокатке проводились следующие мероприятия:

- измерялась твердость в процессе холодной прокатки при различных технологических циклах и после отжига при 400, 600, 750 и 1000 °С;
- с помощью полюсных фигур анализировалась текстура Nb- и Cu-слоев, с целью определения возможных механизмов изменения характера упрочнения композита;
- проверялась выполнимость соотношения Холла-Петча при прокатке многослойного композита Cu/Nb для твердости и величины деформации в диапазоне толщин 340–5 нм.

Изменение твердости композита Nb/Cu при прокатках на протяжении всех трех циклов наблюдали в зависимости от степени относительной деформации при прокатке и от величины $t^{-1/2}$, где t – толщина слоев (рис.3.12). В соответствии с этими данными, рост твердости с величиной истинной деформации в 3-м технологическом цикле происходит существенно быстрее, чем во 2-м. Вблизи $\varepsilon = 1,6$ на кривой 3, соответствующей 3-му циклу, обнаруживался участок с меньшим наклоном. Это соотносилось со средней толщиной слоев 25–20 нм.

Ранее было показано [19, 61], что в диапазоне 304–11 нм рост твердости Nb/Cu-композита с деформацией происходит линейно. При этом упрочнение при прокатке действительно может быть описано соотношением Холла-Петча (3.1), в которой роль размера зерна играет толщина слоя композита, изменяющаяся при прокатке.

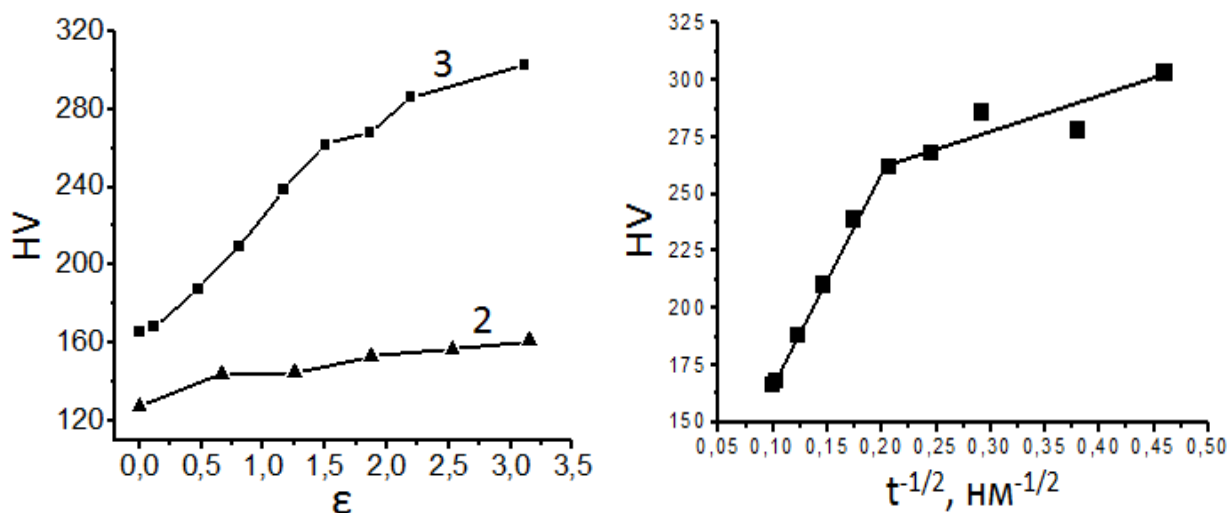


Рисунок. 3.12. Зависимость твердости HV композита Cu/Nb от относительного удлинения при прокатке ε во 2 и 3 циклах: 2 – изменение толщины слоев в интервале от 52500 до 188 нм; 3 – то же от 100 до 5 нм

Рисунок. 3.13. Зависимость твердости HV композита Cu/Nb от $t^{-1/2}$, где t – толщина слоев: $HV = 700 + 9600 \cdot 1/\sqrt{t}$ для интервала t от 100 до 25 нм и $HV = 2310 + 1580 \cdot 1/\sqrt{t}$ для интервала t от 20 до 5 нм

В 3-м технологическом цикле наблюдалось уменьшение наклона после t слоев 25–20 нм. Изменение наклона хорошо видно и на зависимости $HV = f(t^{-1/2})$. Нужно выделить 2 линейных участка: 1-й – в диапазоне 100–25 нм, 2-й – в диапазоне 25–5 нм. При этом тангенс угла наклона на втором участке в 6 раз меньше, чем на первом.

При достижении толщины слоев 25 нм в слоях металлов формируются различные текстуры, но при этом нормали к плоскостям скольжения и соответствующие векторы Бюргерса «близко параллельны» между собой. Вследствие этого наблюдается резкое, в 6 раз, уменьшение константы K в уравнении Холла-Петча. В композите Nb/Cu, совместившем в себе два металла с ГЦК- и ОЦК-решетками, такое изменение величины K наблюдалось при толщине слоев 20–25 нм.

Таким образом нами показано, что соотношение Холла Петча при прокатке слоистых композитов выполняется в диапазоне толщин слоев от 100 до 5 нм. При этом в интервале толщин слоев 25-20 н происходит резкое, почти в 6 раз изменение константы K . Из данных анализа кристаллографических текстур слоев меди и ниобия видно, что это соответствует формированию условий, при которых

плоскости и направления скольжения в слоях ниобия и меди становятся параллельными с точностью до 5° .

Это может объяснить, по крайней мере частично наличие расхождения данных других исследователей об условиях выполнения соотношения Холла-Петча, в которых текстурный фактор не учитывался.

Так в работе [62] экспериментально показано, что в нанослоистых материалах предел прочности и твердость растут с уменьшением толщины слоев в соответствии с зависимостью Холла-Петча (далее Х.-П.) лишь до некоторых критических значений, выше которых рост заметно ускоряется.

В. И. Трефилов и др. [63] выделяют 3 участка на зависимости $\sigma = f(d)$:

- интервал *монокристалл*, ассоциирующийся с бесконечностью (∞) – зерно размером 1 мкм, на котором уравнение Х.-П. строго выполняется, с показателем степени, равным минус $1/2$;

- интервал $1 \text{ мкм} > d > 30 \text{ нм}$, на котором уравнение Х.-П. выполняется приближенно, а показатель степени близок к 0;

- интервал с $d < 30 \text{ нм}$, на котором наклон зависимости $\sigma = f(d)$ равен 0, то есть, напряжение с уменьшением размера зерна не растет, наблюдается даже его падение.

Классический механизм, объясняющий соотношение Х.-П., основан на возникновении в «голове» дислокационного скопления напряжения, которое должно инициировать скольжение в соседнем зерне. По этому механизму предел текучести (и твердость) должен расти при уменьшении толщины слоев t пропорционально $t^{-1/2}$. Однако, считается [63], что этот механизм действует, пока дислокационные скопления могут формироваться.

В работе [3] выделены три диапазона размеров зерен, механизмы деформации которых сильно различаются. В диапазоне 500–100 нм деформация происходит как в обычных мелкокристаллических структурах. При размере зерен от 100 до 50 нм дислокации эмитируются границами зерен и на них же аннигилируют. Диапазон от 50 до 10 нм – основными механизмами деформации являются зарождение частичных дислокаций и двойникование. И, наконец, в

диапазоне ≤ 10 нм ключевым механизмом является зернограничное проскальзывание.

Анализируя приведенные выше результаты, следует отметить, что зависимость Холла-Петча может выполняться в деформированном состоянии, если в структуре металла существуют эффективные протяженные дефекты, препятствующие движению дислокаций, например, границы дислокационных ячеек или субзерен [4]. Однако необходимо оценивать их эффективность как препятствий. Если границы зерен, ячеек или субзерен в процессе испытания остаются единственными или, по крайней мере, основными препятствиями для скольжения дислокаций, то выражение Холла-Петча (3.1). Но необходимо учитывать, что разориентировка между соседними дислокационными ячейками очень мала (несколько угловых градусов), при таких условиях константа K может быть настолько мала, что зависимость Холла -Петча будет просто не заметна.

3.4. Выводы по главе

1. Микро- и наноструктурные композиты Cu/Nb со слоистыми структурами получены за три цикла, каждый из которых состоял из прокатки многослойного пакета на вакуумном прокатном стане и затем прокатки при комнатной температуре.

2. Исследованы зависимости величины деформации и твердости по Виккерсу HV от обратной величины корня квадратного из толщины слоя t . Зависимость $HV(t^{-0.5})$ для Cu/Nb-композита после 3-го цикла удовлетворяла соотношению Холла-Петча, причем оно состояло из двух интервалов с различными наклонами. Закон Х.-П. соблюдался и после 1-го, и после 2-го циклов, но только после отжига, снимавших накопленный после прокатки наклеп.

3. Показано, что соотношение Холла Петча при прокатке слоистых композитов выполняется в диапазоне толщин слоев от 100 до 5 нм. При этом в интервале толщин слоев 25-20 н происходит резкое, почти в 6 раз изменение константы K . Из данных анализа кристаллографических текстур слоев меди и ниобия видно, что это соответствует формированию условий, при которых плоскости и направления скольжения в слоях ниобия и меди становятся параллельными с точностью до 5° .

Глава 4. Структура и механические свойства слоистых композитов Nb/NbTi

4.1. Сплавы Nb–Ti. Краткий литературный обзор

Согласно диаграмме, приведённой на рис. 4.1, в системе ниобий-титан наблюдается непрерывная взаимная растворимость компонентов в жидком и твёрдом состояниях. При понижении температуры ниже полиморфного превращения титана в сплавах происходит распад твёрдого раствора. Граница образующейся при этом двухфазной области $\alpha + \beta$ ниже 400°C точно не установлена.

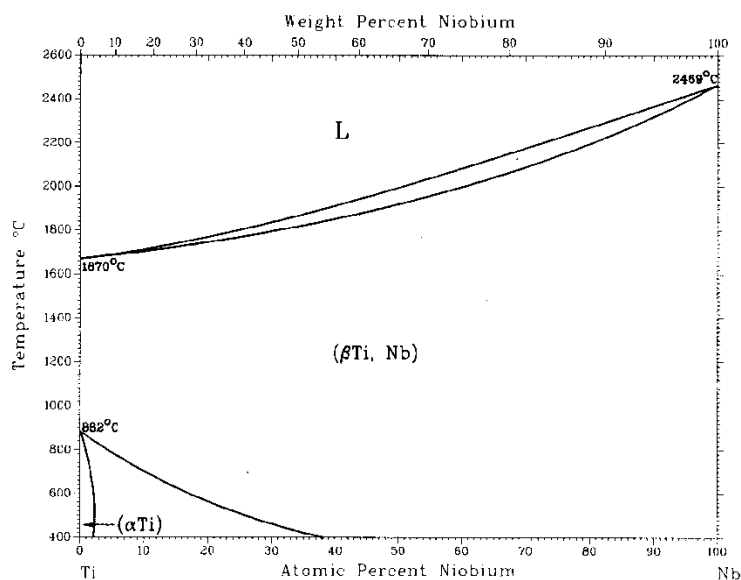


Рисунок. 4.1. Диаграмма состояния сплавов системы Nb–Ti [125].

Начиная с середины 60-х годов прошлого века, на протяжении примерно десятка лет исследованию сплавов Nb–Ti с точки зрения сверхпроводимости было посвящено множество работ [64–69]. Это было обусловлено тем, что, по общему мнению учёных и инженеров, работающих в области разработки сверхпроводящих материалов, эти сплавы на то время по своим сверхпроводящим и механическим свойствам были признаны перспективными для практического использования. Наиболее высокая критическая температура T_c приходилась на состав Nb–40 ат. % Ti. Сплавам Nb–Ti пришлось выдержать конкуренцию с системой Nb–Zr. Ниобий циркониевые сплавы имели примерно на один градус более высокую критическую

температуру и несколько более высокую критическую плотность тока j_c , но значительно уступали сплавам Nb–Ti по способности деформироваться при комнатной температуре. Именно последнее послужило причиной того, что для практического использования был выбран сплав Nb–50%Ti. Он имел несколько более низкую T_c , чем сплав с 40%Ti, но зато его значение второго критического магнитного поля H_{c2} при 4,2 К, равное 12 Тл, было максимальным в системе Nb–Ti и, кроме того, оно существенно превосходило максимально достижимое H_{c2} в системе Nb–Zr. В США отдали предпочтение сплаву Nb–40%Ti с более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

В работе [70] было обнаружено, что сплавы ниобия с 45–55 ат.% Ti в холоднодеформированном состоянии сохраняли высокую критическую плотность тока j_c в магнитных полях до 7,75 Тл. После отжига при 400°C в течение 1 ч j_c образцов из сплава с 55 ат.% Ti в поперечном магнитном поле 3 и 7,5 Тл составляла соответственно $1,2 \cdot 10^5$ и $2,9 \cdot 10^4$ А/см².

Исследования фазовой структуры сплавов показали, что увеличение j_c происходило в тех сильно деформированных сплавах, в которых исходный ОЦК β -твёрдый раствор распадался с выделением гексагональной α -фазы при сохранении текстуры.

Сплавы ниобия с несколько большим содержанием титана, равным 50–80 ат.%, исследовали в работе [64]. Проведенные эксперименты показали, что в результате распада β -твёрдого раствора критические токи сплавов во всём исследованном интервале концентраций могли быть значительно повышены, по сравнению со сплавами после деформации. На распад исходного твёрдого раствора и выделение второй фазы указывало уменьшение электросопротивления, параметра кристаллической решётки, а также увеличение прочности. У сплавов этого интервала концентраций в результате появления в процессе распада исходного β -твёрдого раствора ОЦК-фазы того же твёрдого раствора, но более богатой ниобием, повышалась температура перехода в сверхпроводящее состояние до 9,7 К.

Рекристаллизационный отжиг сплавов при температурах в интервале 700–900°C приводил к уменьшению j_c сплавов почти на порядок по сравнению с исходными деформированными сплавами. Если рекристаллизационный отжиг проводился для провода промежуточного диаметра, то последующая деформация на 97% оказывалась достаточной для восстановления свойств до исходного уровня.

Критическая плотность тока после отжигов проволочных образцов с конечным диаметром имела более высокие значения, чем после отжигов проволоки с промежуточным диаметром. Это происходило вследствие больших скоростей распада в первом случае. Ускорение распада объясняется большей степенью деформации (99,97%) при окончательном отжиге материала, чем при промежуточном отжиге, где степень деформации составляла 94%.

Влияние термомеханической обработки на критическую плотность тока сплавов ниобия с титаном было продолжено в работах других авторов [65, 66]. Для исследований были выбраны сплавы с 30, 50 и 70 ат.% Ti. Сплав с 70 ат.% Ti при соответствующей температуре можно было перевести в двухфазное состояние.

Исходными материалами для сплавов были ниобий трёхкратного электронно-лучевого переплава и йодидный титан. Слитки выплавлялись в луночной печи с вольфрамовым электродом. Далее их ковали в холодном состоянии до прутков 11×11 мм, которые подвергали волочению также в холодном состоянии до конечных размеров. Образцы перед отжигом имели степень деформации в холодном состоянии 99,9%. Термообработка в интервале от 300 до 550°C повышала критическую плотность тока независимо от того, являются ли сплавы по диаграмме состояния двухфазными или однофазными. Оптимальной температурой окончательного отжига для сплавов Nb–30 и 50 ат.% Ti была температура 450°C, а для сплава Nb–70 ат.%Ti – 350–400°C. Повышение j_c авторы объясняли не только процессами фазовых превращений, но и перераспределением дефектов в структуре сплавов.

На примере сплава Nb–50 ат.%Ti были опробованы промежуточные отжиги и изучено их влияние на критическую плотность тока. Промежуточные отжиги выполнялись на образцах проволоки диаметром 0,6 мм, которые дальше

волочились до проволоки $\varnothing 0,25$ мм. Степень холодной деформации после промежуточного отжига составляла 82,5%. На рис. 4.2. видно, что промежуточные отжиги значительно повышали j_c сплавов по сравнению с образцами без промежуточной термообработки, хотя последние имели много бóльшую степень деформации 99,9%. Следует отметить, что оптимальная температура термообработки 450–500°C в данном случае совпадала с оптимальной температурой окончательного отжига. Кроме того, промежуточный отжиг приводил к заметному улучшению технологических параметров сплава. На этом же сплаве было проверено влияние нескольких промежуточных отжигов, которые проводились при температурах 650 (после волочения проволока до $\varnothing 0,9$ мм) и 560°C (проволока $\varnothing 0,55$ мм). Измерения критической плотности тока показали, что такая термическая обработка тоже повышала j_c образцов $\varnothing 0,25$ мм по сравнению с образцами в холоднодеформированном состоянии.

В работе [66] исследовалось влияние гомогенизирующего отжига на структуру и свойства сплавов ниобия с 46–70 ат.% Ti.

Из микроструктурных исследований следовало, что гомогенизация при 1500°C устраняла внутрикристаллическую ликвацию в сплавах, и материал имел структуру крупных полиэдрических зёрен. С увеличением времени гомогенизации критическая плотность тока существенно снижалась по сравнению с образцами в деформированном состоянии.

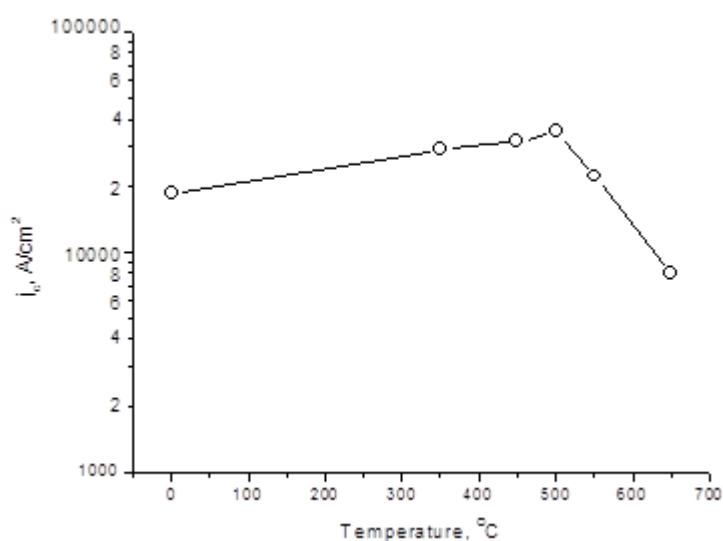


Рисунок. 4.2. Критическая плотность тока сплава ниобия с 50 ат.% Ti в зависимости от температуры промежуточного отжига. Внешнее поперечное магнитное поле – 3 Тл, температура – 4,2 К [17]

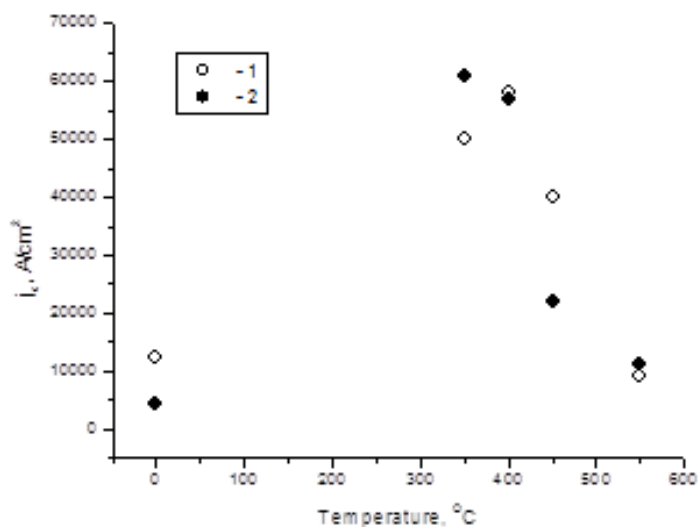


Рисунок. 4.3. Зависимость критической плотности тока от температуры окончательного отжига для гомогенизированных (1) и негомогенизированных (2) образцов сплава Nb–65 ат.% Ti (1,6 Тл; 4,2 К) [17]

На примере сплава Nb–65 ат.% Ti исследовано влияние температуры окончательного отжига на j_c не гомогенизированных и гомогенизированных образцов на конечном размере ($\varnothing$ 0,25 мм). Результаты, приведённые на рис. 4.3, показали, что отжиг проволоочных образцов нивелировал влияние гомогенизации. Хотя критический ток в гомогенизированных образцах в данном случае был даже немного выше, чем в не гомогенизированных. Полученные результаты авторы объясняли на основании теории Андерсона. В негомогенизированном состоянии неоднородности, вызванные внутрикристаллической ликвацией, становились центрами закрепления (пиннинга) сверхпроводящих вихрей и, тем самым, препятствовали их движению. Поэтому j_c образцов в этом состоянии была выше, чем в образцах после гомогенизации, когда эти неоднородности устранялись.

В образцах после термообработки на конечном диаметре возникали новые неоднородности, связанные с явлениями распада и предраспада в твёрдом состоянии. Поэтому после термообработки образцов на конечном диаметре влияние литой структуры не сказывалось, а сказывались процессы, происходящие при окончательном отжиге. Это приводило к тому, что критическая плотность тока

в гомогенизированных образцах становилась примерно одинаковой с j_c негомогенизированных образцов.

Таким образом, если сверхпроводящая проволока окончательного диаметра подвергается термообработке, то применение гомогенизирующего отжига слитков, очевидно, будет полезной операцией, так как гомогенизация устраняла ликвацию и должна была приводить к более равномерным свойствам в длинных отрезках готовой проволоки, что очень важно в технологии сверхпроводящих материалов.

Исследовали влияние добавок углерода в виде карбида ниобия в количестве до 0,4% на критический ток сплава Nb–50 ат.%Ti. Слитки подвергали горячей ковке с получением прутков, которые волочили при комнатной температуре до проволоки диаметром 0,25 мм. Образцы с содержанием углерода до 0,15% были достаточно пластичными; при большем содержании углерода проволока становилась хрупкой. На рис. 4.4 приведены значения j_c в холоднодеформированных образцах проволоки в зависимости от содержания углерода. При введении в сплав углерода в количестве до 0,15 % критическая плотность тока возрастала примерно в три раза. Дальнейшее увеличение содержания углерода не приводило к повышению j_c . Окончательный отжиг проволоки из сплава с 0,15%С при 350–450°С повышал j_c до $\sim 10^5$ А/см².

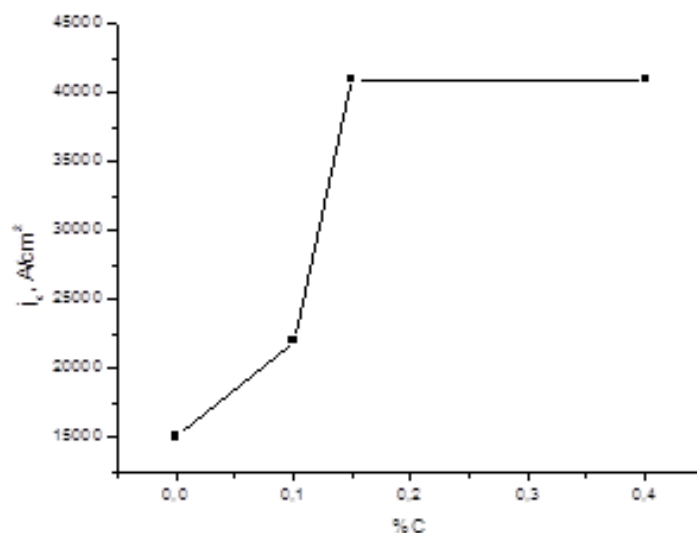


Рисунок. 4.4. Зависимость критической плотности тока холоднодеформированных образцов сплава Nb–50 ат.% Ti от содержания углерода (2,5 Тл; 4,2 К) [17].

Таким образом, присутствие углерода было эффективным способом повышения j_c . Однако содержание его не должно превышать 0,1–0,15%, чтобы не

охрупчивалась проволока. Тот факт, что углерод не только не вреден, но, напротив, повышал критическую плотность тока сплава, может оказаться, что для производства сверхпроводящих сплавов не обязательно применять очень чистые исходные компоненты, а вполне возможно использовать рядовые, более дешёвые шихтовые материалы.

Влияние режимов отпуска на структуру и сверхпроводящие свойства сплава ниобия с 75 ат.% титана исследовано в работе [67]. После дуговой плавки сплавы гомогенизировались при 1100°C в течение 50 ч и затем закачивались в воду. Деформация образцов проводилась при комнатной температуре. Режим рекристаллизации – 800°C, 1 ч. Отпуски рекристаллизованных и деформированных проволочных образцов Ø0,25 мм проводились в интервале температур 300-700°C, время выдержки от 15 мин до 100 ч. Для электронно-микроскопических структурных исследований образцы готовились из лент толщиной 0,25 мм со степенью деформации и режимами отпусков, аналогичными проволочным образцам.

Проведённые исследования показали, что в рекристаллизованных и деформированных сплавах в результате отпуска можно повысить критическую плотность тока в несколько десятков раз по сравнению с исходными гомогенизированными образцами сплавов (рис. 4.5 и 4.6). После рекристаллизации максимальная j_c достигалась при температуре отпуска, равной 400°C (рис. 4.5, кривая 1). Увеличение времени выдержки приводило к дополнительному увеличению j_c . Наиболее высокое значение критической плотности тока достигалось после 25-часовой выдержки (рис. 4.6, кривая 1).

Со значительно большей скоростью возрастала j_c сплавов, подвергнутых отпуску после деформации на 99,9%, максимум критического тока наблюдался уже после выдержки в течение 5 ч. Причём, значение j_c в максимуме для деформированных перед окончательным отпуском образцов, равное $\sim 1,2 \cdot 10^5$ А/см², превосходило максимальное значение критической плотности тока рекристаллизованных образцов сплава, которое равнялось $\sim 9 \cdot 10^4$ А/см².

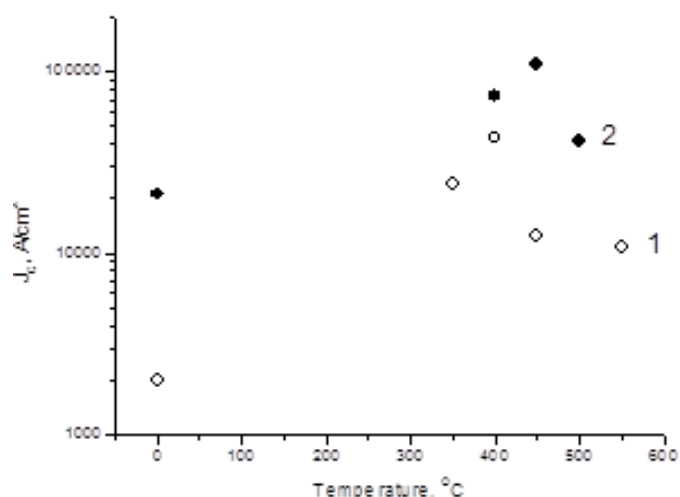


Рисунок. 4.5. Изменение критической плотности тока сплава ниобия с 75 ат.% титана в зависимости от температуры отпуска: 1 – рекристаллизованные сплавы; 2 – сплавы, деформированные на 99,9%, время отпуска – 1 ч [68].

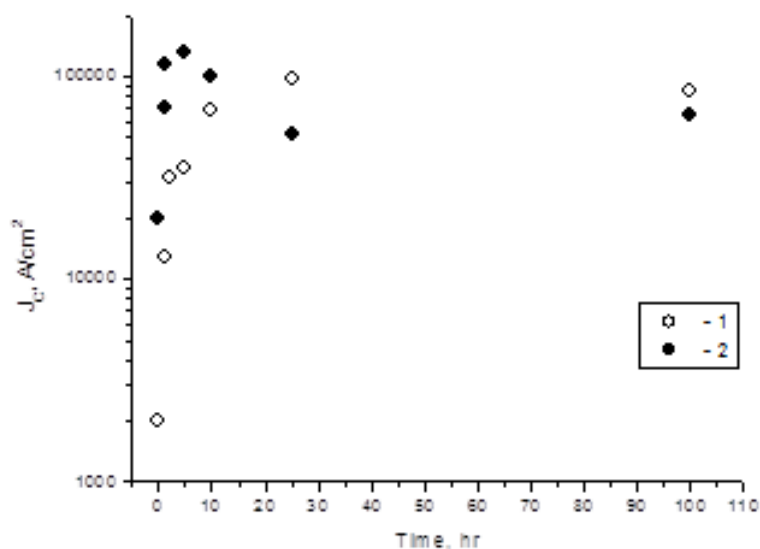


Рисунок. 4.6. Изменение критической плотности тока сплава ниобия с 75 ат.% Ti в зависимости от времени выдержки при температуре 450 °C: 1 – рекристаллизованные сплавы; 2 – сплавы, деформированные на 99,9% (окончательный отпуск) [68].

Всё это, так же, как и поведение других измеренных характеристик – предела прочности, удельного электросопротивления и микротвёрдости – указывало на то, что в рекристаллизованных сплавах процессы распада идут медленнее, чем в деформированных.

Критическая температура T_C рекристаллизованных образцов почти не менялась от времени отпуска при выдержке 1 ч и составляла около 7 К и лишь после 10-часовой выдержки её значение поднималось до 8,4–8,6 К при температуре 450 °C. Для деформированных сплавов T_C после отпуска при 400–500 °C в течение

1 ч увеличивалась с 7 до 8,5 К, а увеличение времени выдержки при 450°C повышало её до ~9,3 К.

Исходные деформированные и рекристаллизованные сплавы имели структуру β -твёрдого раствора с ОЦК-решёткой. Рентгенографически выделения второй фазы было обнаружено после отпуска при 450°C в рекристаллизованных сплавах после 1 часа выдержки, а в деформированных на 99,9% – после 15 мин. С увеличением времени выдержки отпуска количество второй фазы увеличивалось.

На электронно-микроскопических фотографиях после 15 мин отпуска при 450°C в предварительно рекристаллизованном сплаве наблюдалось достаточно большое количество образований, имевших контраст в виде пары тёмных сегментов. По предположению авторов эти образования могли быть свидетельством присутствия очень малых когерентно связанных с матрицей частиц ω -фазы, являющихся предшественниками гексагональной α -фазы. После выдержки 1 ч при той же температуре в сплаве появлялись частицы второй фазы размером 50–80 нм в длину и 20–30 нм в ширину, рентгенографически идентифицируемые как α -фаза. Надо отметить, что в этом состоянии в сплаве значительную часть занимали ещё участки, характерные для отпуска в течение 15 мин. С увеличением времени отпуска частицы приобретали сферическую форму, их размер увеличивался, а количество уменьшалось.

В предварительно деформированных сплавах характер изменения структуры в зависимости от времени отпуска при 450°C значительно отличался от характера изменения структуры рекристаллизованных сплавов. Во-первых, при одних и тех режимах отпуска количество выделившейся фазы больше в деформированном сплаве, что и следовало ожидать вследствие больших скоростей и большей полноты распада в этом случае. Во-вторых, особенностью деформированных сплавов являлось наличие в них после отпуска, кроме мелких, также и крупных частиц α -фазы размером 100-300 нм. На электронных микрофотографиях было видно, что крупные частицы имели закономерное распределение. Они, как правило, выстраивались в длинные цепочки, по-видимому, в направлении

прокатки. При больших выдержках, 2 ч и более, в деформированном сплаве наряду с областями, содержащими мелкодисперсные выделения α -фазы, появлялись скопления крупных частиц α -фазы размером 200–300 нм, которые по современным представлениям о жёстких сверхпроводниках не должны давать очень большого вклада в увеличение критической плотности тока.

В сплавах, исследованных при температурах более низких, чем 450°C, а именно, при 300–400°C, после отпуска в течение 1 ч на рентгенограммах не обнаруживались отражения второй фазы, но изменения температуры перехода в сверхпроводящее состояние, предела прочности, микротвёрдости и удельного электросопротивления указывали на проходящий при этих температурах процесс распада β -твёрдого раствора, что и вызывало увеличение j_c . Появление в рекристаллизованном сплаве в процессе распада исходного твёрдого раствора несверхпроводящей при 4,2 К гексагональной α -фазы размером 100 нм позволяло получать высокие критические токи. Это свидетельствовало о том, что холодная деформация являлась не единственным фактором, влияющим на повышение критической плотности тока в сплавах ниобий-титан.

Таким образом, в системе Nb–Ti максимальные значения второго критического магнитного поля $H_{c2} = 12$ Тл и температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 8,5$ К свойственны Nb-сплавам с (40–50) ат.% Ti.

Критическая плотность тока отожжённых при 400 °C в течение 1 ч образцов из этих сплавов в магнитном поле 3 и 7,5 Тл составляла соответственно $1,2 \cdot 10^5$ и $2,9 \cdot 10^4$ А/см². Высокая критическая плотность тока в этих сплавах достигается при отжиге при температурах 350–400°C после значительной холодной деформации за счет мелкодисперсных выделений ω - и α -фаз.

4.2. Исследование особенностей структурно-фазового состояния образцов слоистого композита Nb/NbTi.

Эта глава посвящена исследованию особенностей структуры и механических свойств 2-х серий слоистых композитов Nb/NbTi, отличающихся составом

деформируемого сплава Nb-Ti. В этом случае межфазная граница образуется двумя ОЦК-фазами ниобия и сплава с почти одинаковыми периодами решетки.

В каждой из серий представлено по пять вариантов ленточных проводников с различным количеством слоев. Все ленты были толщиной 0,3 мм. Ленты, содержащие наибольшее количество слоев, могли дополнительно прокатываться до 0,15 и 0,075 мм.

По совокупности сверхпроводящих и технологических параметров из сплавов системы ниобий-титан были выбраны сплавы ниобия с 31 и 50% титана. Первый из них обладает самой высокой из всех сплавов Nb-Ti критической температурой T_c , равной ~9,8 К (рис. 4.7), второй – большим верхним критическим магнитным полем, равным ~11 Тл при 4,2 К.

Выплавка сплавов Nb-Ti для исследований в данной работе была организована в ИФТТ РАН на базе технологического оборудования лаборатории материаловедения. Сплавы выплавлялись в электроннолучевой печи с медным водоохлаждаемым подом. Сначала выплавлялись слитки сплава Nb-50%Ti. Шихта готовилась из чередующихся между собой прокатанных фольг ниобия марки НВЧ и йодидного титана. Содержание титана в шихте, как более летучего элемента, было на 1,5–2% больше номинального. Слитки представляли собой стержни овального поперечного сечения (большой и малый диаметры были ~20 и 12–14 мм соответственно) длиной около 240 мм и массой 300–320 г. Потери веса составляли от ~5 до ~10%. Технология выплавки слитков предусматривала первый проход электронного луча по длине шихтованной заготовки, в результате которого происходило предварительное плавление шихты и частичное перемешивание ниобия и титана и четыре-пять последующих проходов для достижения окончательного перемешивания компонентов сплава и выравнивания их концентрации по слитку. Макроструктурный анализ контрольных сечений показал удовлетворительное качество выплавленных слитков. Изменение содержания титана по длине слитка и от слитка к слитку составляло $\pm 1,7\%$.

Для получения слитков сплава Nb-31%Ti в качестве одной из составляющих шихты использовали сплав Nb-50%Ti. Исходная заготовка собиралась из

чередующихся фольг сплава с 50%Ti и чистого ниобия. При выплавке каждого слитка предусматривалось не менее пяти проходов электронного луча по их длине, не считая первого прохода по длине шихтованной заготовки. Отклонение состава по длине слитков не превышало $\pm 1,5\text{--}2\%$ и от слитка к слитку – $\pm 3\%$.

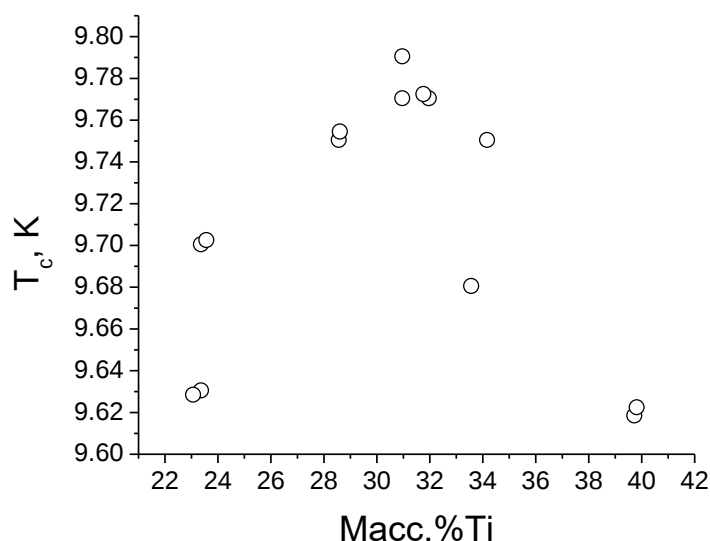


Рисунок. 4.7. Уточненная зависимость T_c от содержания титана в слитке.

Для дальнейшего использования полученные слитки разрезались на две равные половины, каждая из которых прокатывалась при комнатной температуре в ленту толщиной 0,3 мм и шириной ~50 мм.

Образцы многослойного композита Nb/(Nb–50%Ti) в виде ленты шириной 30–40 мм и толщиной 0,3 мм получали методом многоциклового прокатки, описанным в 3-й главе. Каждый цикл состоял из 3-х последовательных операций: сборки пакета из исходных пластин, горячей вакуумной и холодной прокаток. В первом цикле исходными пластинами были отрезки лент ниобия и сплава, во втором и последующих циклах – отрезки уже композитных лент, полученные в предыдущем цикле.

Первая сборка состояла из 20 пластин ниобия и 20 пластин сплава Nb–50%Ti. Толщина каждой исходной пластины составляла 0,3 мм. Холодную прокатку в каждом цикле заканчивали также на толщине 0,3 мм. Вакуумную прокатку в

каждом цикле проводили за 2 прохода с нагревом образцов до 900°C и суммарным обжатию за проход 50%.

В процессе последующей холодной прокатки измеряли твердость композита, исследовали формирующуюся в слоях кристаллографическую текстуру (прямые полюсные фигуры). Структуру исследовали методом сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Плоскости шлифов исследуемых фольг были перпендикулярны направлению прокатки композита. Твердость измеряли по Виккерсу с нагрузкой 60 Н. Величину твердости в каждой точке определяли как среднее по пяти измерениям.

Композитные образцы Nb/(Nb–31%Ti) в виде лент толщиной 0,3 мм получали, тем же методом, что и многослойный композит Nb/(Nb–50%Ti). Каждый этап включал сборку пакетов, сварку пакетов прокаткой на вакуумном прокатном стане с нагревом и последующую прокатку уже монолитной заготовки при комнатной температуре в ленту толщиной 0,3 мм. На 1-м этапе пакет собирали из фольг ниобия толщиной 0,2 мм и сплава Nb–Ti толщиной 0,3 мм. На 2-м этапе – из фольг после 1-го этапа толщиной 0,3 мм. На 3-м этапе пакет, собранный из фольг после 2-го этапа, обкладывали с двух сторон отрезками медных лент толщиной 0,3 мм. Собирая на начальном этапе пакеты из различного числа чередующихся фольг ниобия и сплава, в итоге получали серию из 5-ти вариантов композитных многослойных лент с различным количеством слоев и, тем самым, с их различной толщиной.

В многослойных лентах со сплавом Nb–50%Ti количество слоев ниобия и сплава изменялось соответственно от 675 и 540 до 7440 и 6975 (табл. 4.1). Расчетные толщины слоев ниобия и сплава были одинаковы и при общей толщине ленты, равной 0,3 мм, изменялись соответственно в интервале от 119,5 до 10,1 нм. Через равные количества слоев сплава и ниобия располагались слои из меди. Их количество, считая два наружных слоя, равнялось 16. Толщина Cu-слоев – 9,7 мкм. Этот проводник является прототипом сверхпроводящих материалов, которые внутри и снаружи содержат медь в качестве стабилизатора сверхпроводящего состояния, а также от разрушения при спонтанном (неконтролируемом) переходе в

нормальное состояние. Коэффициент заполнения (КЗ) для сплава Nb–Ti составлял 0,215–0,234.

Таблица 4.1. Конструкционные параметры многослойных лент со сплавом Nb–50%Ti

Номер варианта	Количество слоев, шт.			Толщина слоев сплава и Nb, нм	Толщина Cu-слоя, мкм	КЗ
	сплава	ниобия	меди			
1	540	675	16	119,5	9,68	0,215
2	825	990	16	80,0	9,68	0,220
3	1575	1800	16	57,3	9,68	0,223
4	2565	2850	16	26,8	9,68	0,229
5	6975	7440	16	10,1	9,68	0,234

Многослойные ленты со сплавом Nb–31%Ti (табл. 4.2) отличались тем, что имели только два наружных Cu-слоя толщиной ~9 мкм и слои ниобия и сплава были различными по толщине. Расчетная толщина Nb-слоя при общей толщине ленты, равной 0,3 мм, изменялась от 90,9 до 7,9 нм, а их количество увеличивалось с 1395 до 14880 соответственно. Для слоя Nb–Ti: расчетная толщина уменьшалась в диапазоне от 137,6 до 11,8 нм, количество слоев – с 1116 до 13950. Композитную ленту с максимальным количеством слоев прокатывали до толщин 0,15 и 0,075 мкм. В результате этого толщины слоев Nb–Ti и Nb уменьшались до 6 и 3 нм и 4 и 2 нм соответственно.

Таблица 4.2. Конструкционные параметры многослойных лент со сплавом Nb–31%Ti

Номер варианта	Количество слоев, шт.			Расчетная толщина слоев, нм			КЗ
	ниобия	сплава	меди	ниобия	сплава	меди	
1	1395	1116	2	90,9	137,6	9100	0,473
2	2046	1705	2	61,2	91,8	9100	0,523
3	2730	2340	2	43,8	67,2	9400	0,523
4	5700	5130	2	20,9	31,2	9400	0,533
5	14880	13950	2	7,9	11,8	9400	0,550

Композитные ленты получались методом поэтапной прокатки. Для лент со сплавом Nb–50%Ti каждый этап состоял из трех операций: сборки пакета из фольг ниобия и сплава Nb–Ti, горячей прокатки многослойного пакета и прокатки

полученной многослойной заготовки при комнатной температуре. Горячая прокатка проводилась на вакуумном прокатном стане с нагревом до температуры 950°C за один или два прохода с деформацией за один проход ~25%. Такой режим прокатки и подготовка соприкасающихся поверхностей всех фольг, составляющих пакет, заключающаяся в тщательной очистке поверхностей от жирового слоя и обработке поверхностей металлическими щетками, гарантировали получение на выходе монолитной заготовки для прокатки при комнатной температуре. На втором этапе пакет собирался из фольг после первого этапа, на третьем – из 15-ти многослойных фольг толщиной 0,3 мм после второго этапа и 16-ти Cu-фольг толщиной 0,3 мм.

При получении композитов со сплавом Nb–31%Ti перед вакуумной прокаткой добавлялась операция вакуумной диффузионной сварки пакетов при температуре 800–850°C в течение 1 ч под давлением 12–18 МПа. В отличие от композитов из фольг сплава Nb–50%Ti и ниобия одинаковой толщины для композитов сплава Nb–31%Ti первый пакет собирался из фольг сплава толщиной 0,3 мм и Nb-фольг толщиной 0,2 мм. На третьем этапе пакет, собранный из фольг после 2-го этапа, после диффузионной сварки заворачивался в Cu-фольгу и подвергался вакуумной прокатке.

Кроме того, для лент со сплавом Nb–31 %Ti все фольги из сплава, прошедшие деформацию прокаткой при комнатной температуре, отжигались при 1050°C в течение 1 ч для снятия наклепа и восстановления пластичности. Температура 1050°C подбиралась опытным путем в отдельных экспериментах. На рис. 4.8 видно, что для обоих составов сплава наиболее низкие значения твердости были при 1050°C. Это должно было способствовать получению ламинарной слоистой структуры композита.

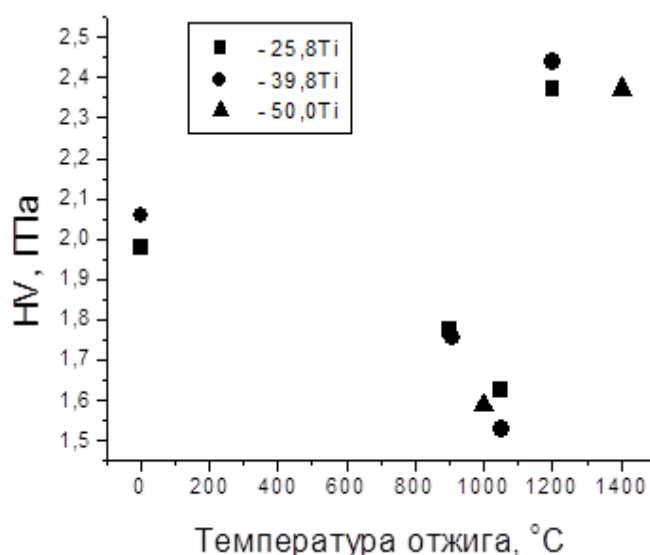


Рисунок. 4.8. Зависимость твердости по Виккерсу от температуры отжига холоднодеформированных ленточных образцов сплавов Nb–Ti.
Время отжига – 1 ч

Расчётная толщина слоя сверхпроводящего (Nb–Ti)-сплава в многослойных лентах на конечной стадии прокатки по мере увеличения номера варианта уменьшалась от 137,6 (вариант 4-1, см. табл. 4.2) до 11,8 нм (вариант 4-5). Количество слоёв сверхпроводящего сплава увеличивалось от 1116 до 13950 штук соответственно (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Конструкционные параметры многослойных лент со сплавом Nb–50%Ti

Номер варианта	Количество слоёв, шт			Расчётная толщина слоёв, нм		
	Nb	Nb-Ti	Cu	Nb	Nb-Ti	Cu
4-1	1395	1116	2	90,9	138,5	9100
4-2	2046	1705	2	61,2	91,8	9100
4-3	2730	2340	2	43,8	67,2	9400
4-4	5700	5130	2	20,9	31,2	9400
4-5	14880	13950	2	7,9	11,8	9400
4-6	14880	13950	2	4	6	9400
4-7	14880	13950	2	2	3	9400

Как видно из приведенных данных изготовлены все запланированные образцы в виде лент толщиной 0,3 – 0,075 мм шириной 35 мм.

Результаты электронно-микроскопических исследований

На рис. 4.9 представлена микроструктура поперечного сечения многослойной ленты 1-й серии, содержащей 1116 слоев из сверхпроводящего

сплава Nb–50%Ti расчетной толщиной 57,3 нм. При малом увеличении (рис. 4.9, *а*) видны все 16 Cu-слоев толщиной ~ 10 мкм (они темного цвета), чередующиеся с 15 «многослойными слоями», каждый из которых содержит 78 слоев из сплава Nb–Ti, чередующихся со слоями из ниобия. На рис. 4.9, *б*, где показана микроструктура поперечного сечения, полностью приходящегося на «многослойный слой» из слоев ниобия и сплава, Nb–Ti-слои выглядят темными полосами, Nb-слои – светлыми.

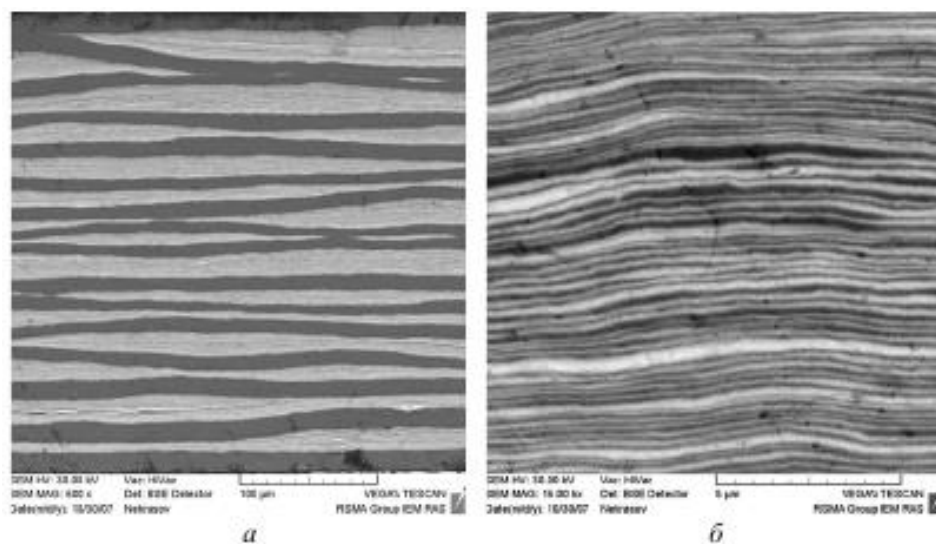


Рисунок. 4.9. Микроструктура поперечного сечения многослойной композитной ленты 1-й серии из сплава Nb–50%Ti перпендикулярно направлению прокатки при двух различных увеличениях

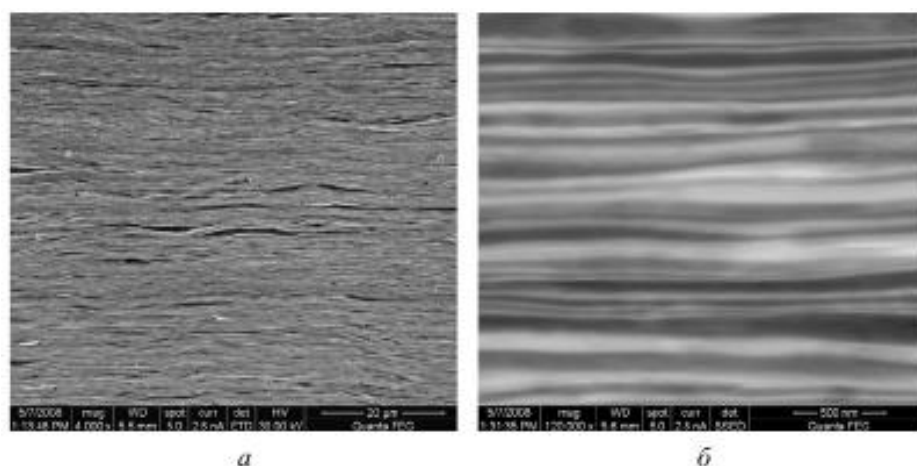


Рисунок. 4.10. Микроструктура поперечного сечения многослойной композитной ленты 2-й серии из сплава Nb–31%Ti параллельно направлению прокатки при двух различных увеличениях

Обращают на себя внимание (см. рис. 4.9, *а*) изменение общей толщины «многослойных слоев» и наличие мест локального схлопывания медных слоев.

Такие случаи еще больше были выражены в микроструктуре поперечных сечений, вырезанных параллельно направлению прокатки ленты. Конечно, это не означало наличия разрыва всего «многослойного слоя» в данном месте, поскольку в другом сечении, скорее всего, наблюдалась противоположная картина. Поэтому непрерывность токовых путей в ленте не должна была нарушаться. Но сам факт заставил предпринять действия для выравнивания толщины «многослойного слоя». Первое, что предстояло сделать, это существенно уменьшить толщину Cu -слоев как наиболее пластичной составляющей композита. В качестве эксперимента в многослойных лентах 2-й серии оставлены только два наружных Cu -слоя.

На рис. 4.10 показана микроструктура поперечного сечения многослойной композитной ленты 2-й серии, содержащей 2340 слоев из сплава $\text{Nb-31\% Ti}$ расчетной толщиной 67,2 нм, чередующихся со слоями из ниобия толщиной 43,8 нм. Неодинаковая толщина слоев из сплава и ниобия вызвана тем, что при сборке пакетов использовали Nb -фольги толщиной 0,2 мм и фольги сплава толщиной 0,3 мм. При такой конструкции композита удалось получить хорошую ламинарную структуру чередующихся слоев.

4.2.1. Структура композитов $\text{Nb/Nb-50\%Ti}$.

На рис. 4.11 приведена микроструктура поперечного сечения 3-го варианта многослойной композитной ленты $\text{Nb/Nb50\%Ti}$ (см. табл. 4.1) на первом, втором и третьем этапах ее получения [53,61,133]. Толщина лент после каждого этапа – 0,3 мм. После первого этапа прокатки (рис. 4.11а) композит содержал 8 Nb -слоев (как более тяжелая составляющая на фотографии они выглядели светлыми полосами) и 7 слоев из сплава $\text{Nb-50\%Ti}$. Пятнадцать таких фольг собирались в пакет, который после сварки на вакуумном прокатном стане раскатывался в ленту толщиной 0,3 мм. Микроструктура поперечного сечения такой ленты вдоль направления прокатки показана на рис. 4.11, б. На этом этапе в ней содержалось 120 слоев из ниобия и 105 слоев из (Nb-Ti) -сплава. После третьего этапа (рис. 4.11, в) лента состояла из 16-ти Cu -слоев (темные полосы), считая два наружных, и 15-ти “многослойных слоев”, каждый из которых содержал суммарное количество отдельных слоев из ниобия и сплава, равное 225. На рис. 4.11, г при большом

увеличении показана микроструктура произвольно выбранного участка, находящегося внутри одного из таких “многослойных слоев”. Светлыми полосами представлены отдельные слои из ниобия, темными – слои из сплава. Толщина каждого слоя составляет несколько десятков нанометров. Хорошо видны сдвоенные Nb-слои, которые образовались при сборке пакета на втором этапе прокатки.

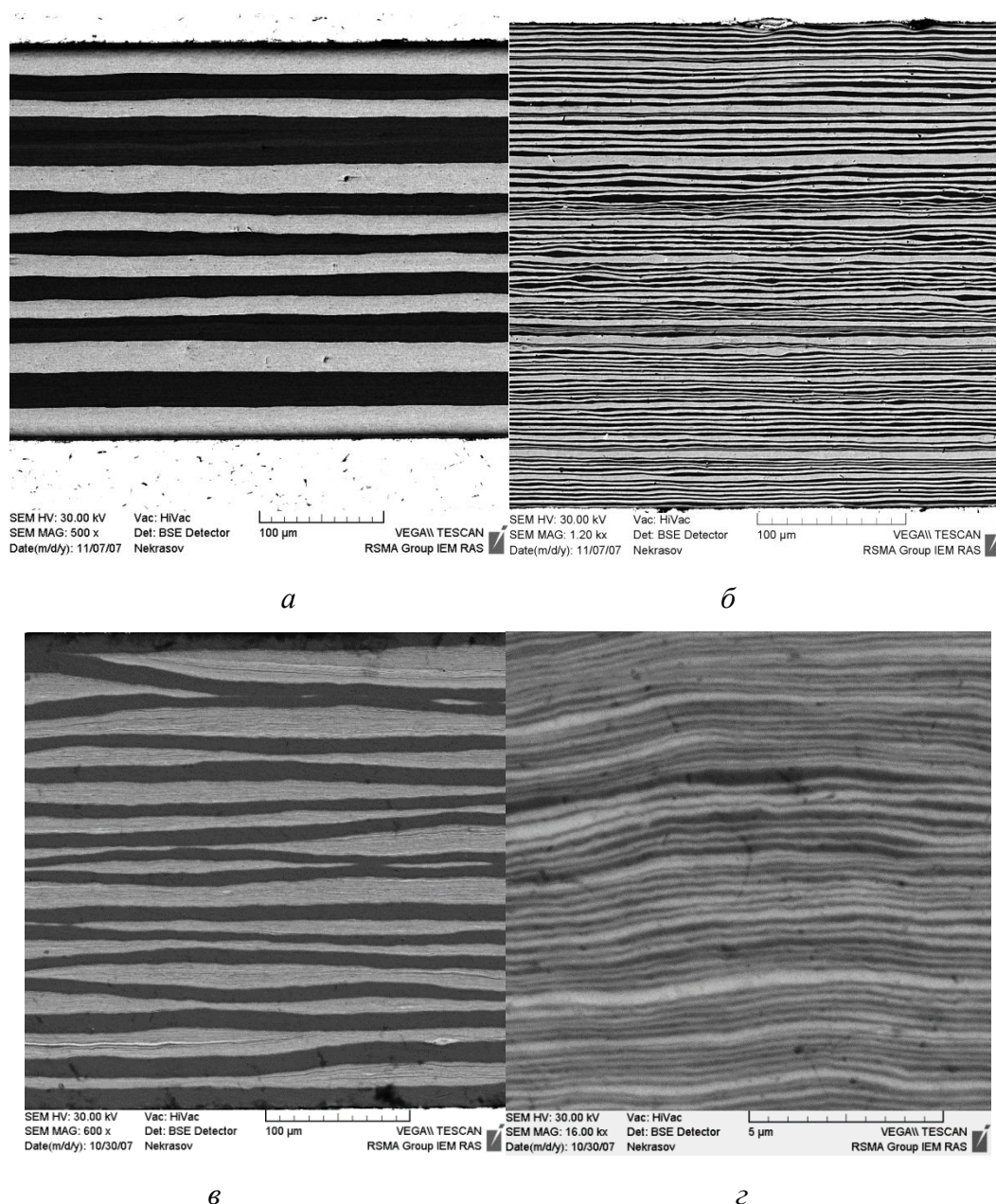


Рисунок. 4.11. Микроструктура холоднодеформированной ленты 3-го варианта Nb–50%Ti после первого (*а*), второго (*б*) и третьего (*в*, *г*) этапов прокатки. Поперечные сечения ориентированы поперек направления прокатки.

Следует отметить, что в структуре лент после третьего этапа (см. рис. 4.11*в*) толщина “многослойных слоев” изменялась от 10–20 до нескольких микрон.

Наблюдались локальные места, когда два соседних медных слоя соединялись. И это притом, что приведенное на рисунке сечение ориентировано поперек прокатки ленты. Более неблагоприятная картина наблюдалась в сечениях вдоль направления прокатки (рис. 4.12). Оказывается, что локальное соединение соседних Cu-слоев (или пропадание “многослойного слоя”) вызывалось их хаотическим волнообразным поведением. Конечно, это не приводило к разрыву “многослойного слоя” по всей его ширине и полному нарушению непрерывности токового пути по данному слою. Но сам факт неудовлетворительной слоистой структуры заставил предпринять ряд действий, направленных на ее существенное улучшение. Первое, что представлялось сделать, это значительно уменьшить толщину Cu-слоев как наиболее пластичной составляющей композита. Кроме того, положительную роль должно было оказать проведение отжигов фольг из (Nb–Ti)-сплава после их прокатки при комнатной температуре (см. выше).

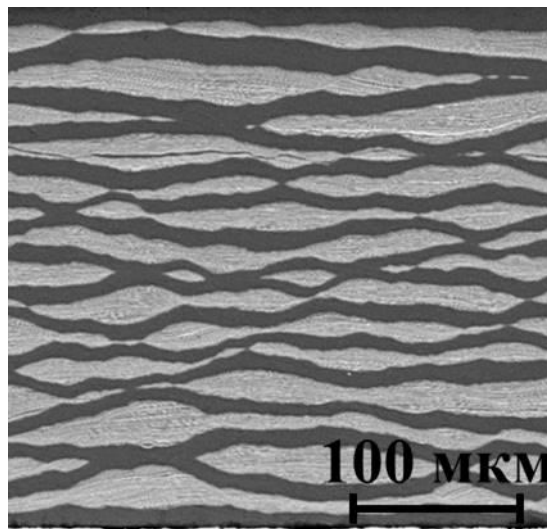


Рисунок. 4.12 Микроструктура холоднодеформированной ленты 3-го варианта Nb–50%Ti после третьего этапа. Поперечное сечение ориентировано вдоль направления прокатки

4.2.2. Исследование структуры композитов Nb/Nb–31%Ti

Основным недостатком в структуре образцов первой серии является высокая неоднородность структуры. В наибольшей степени она проявляется после выполнения 3-го технологического цикла, когда при сборке пакета пластины меди толщиной 0,3 мм чередуются с многослойными пластинами композита толщиной

0,3 мм, являющимися продуктом второго технологического цикла. Из-за существенного различия в сопротивлении пластическому течению пластин меди и пластин композита при прокатке происходит перераспределение деформации между слоями, приводящее к тому, что пластины композита в некоторых местах утоняются вплоть до полного исчезновения в медной матрице. Уменьшить неоднородность этого типа можно за счет уменьшения толщины слоев меди и одновременного упрочнения меди за счет специального легирования или полностью убрать медные пластины из сборки.

Неоднородна также структура слоев внутри композитных слоев. Эта неоднородность не столь велика как описанная выше, развивается, начиная с первого технологического цикла, и связана как с различием сопротивления деформации слоев ниобия и ниобий - титанового сплава, так и с конструкцией сборки для вакуумной прокатки. При сборке пакетов под вакуумную прокатку при изготовлении образцов 1-ой серии пакеты скреплялись двумя заклепками на переднем и заднем его концах. В результате в процессе горячей прокатки происходило набегание волны на задний конец пакета, и структура слоев приобретала волнистый характер. Для уменьшения этого вида неоднородности структуры необходимо уменьшить толщину ниобиевых слоев в композите, а скрепление пластин в пакетах производить либо предварительной диффузионной сваркой, либо помещая их в специальный конверт.

Микроструктуру многослойных лент на конечной стадии каждого этапа прокатки контролировали с помощью растровой электронной микроскопии по поперечным сечениям вдоль и поперёк направления прокатки.

В качестве эксперимента в многослойных композитных лентах 2-й серии медь была оставлена только в виде наружных слоев толщиной ~9 мкм [71,72,51]. Микроструктура рассмотрена на примере композита 3-го варианта, который на первом этапе содержал 7 Nb-слоев и 6 слоев из сплава Nb-31%Ti (рис. 4.13а). На рис. 4.13б показана микроструктура этого композита после второго этапа прокатки. Хорошо видно, что он получен прокаткой пакета, собранного из 13-ти фольг после

первого этапа прокатки. Они разделены сдвоенными Nb-слоями, которые на фотографии выглядят белыми полосами.

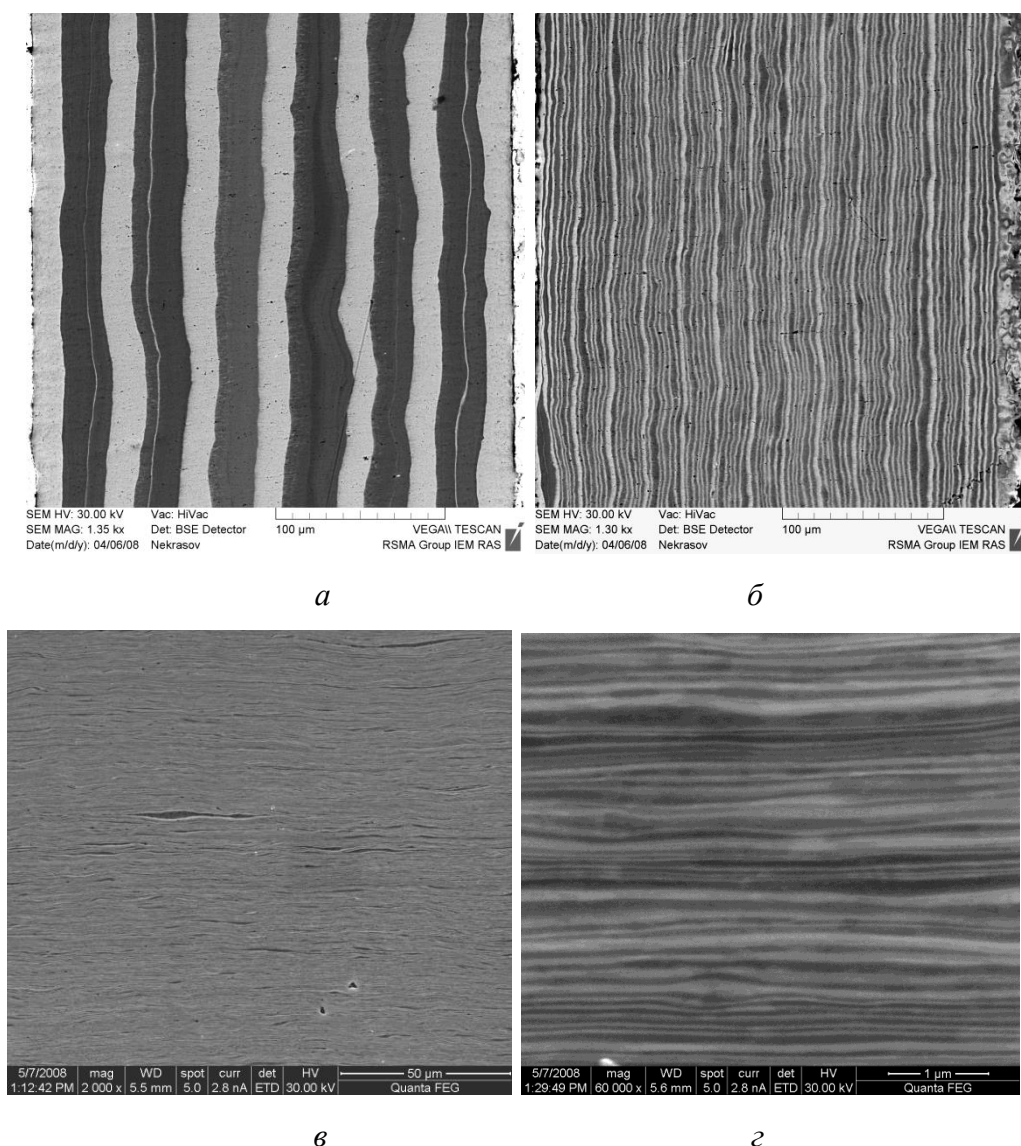


Рисунок. 4.13. Микроструктура ленты 3-го варианта Nb–31%Ti после первого (а), второго (б) и третьего (в, г) этапов прокатки. Поперечные сечения ориентированы вдоль направления прокатки: а, б и в – ленты после прокатки при комнатной температуре; г – после прокатки и отжига при 360 °C, 3 ч

Микроструктура композита в окончательном варианте представлена при относительно небольшом увеличении (рис. 4.13в) и при увеличении в 50 раз большем (рис. 4.13г). Все сечения были ориентированы вдоль направления прокатки. Обращает на себя внимание отсутствие той волнообразности структуры, которая наблюдалась в композитных лентах 1-й серии.

На рис.4.13, г приведена микроструктура ленты после низкотемпературного отжига при 360°C в течение 3 ч. (рис. 4.13г), в результате которого в слоях (Nb–Ti)-

сплава выделялись частицы α -фазы, являющиеся дополнительными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей. Если эта и все вышеприведенные иллюстрации структуры были данными растровой электронной микроскопии, то на рис. 4.14 показана микроструктура того же композита, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Видно, что никакого смещения слоев в результате отжига не происходило. По микроструктурным оценкам толщина слоев не превышала 100 нм, а в большинстве случаев составляла 50–60 нм, что достаточно хорошо соответствовало расчетным значениям толщины слоев ниобия и сплава (см. табл. 4.2).

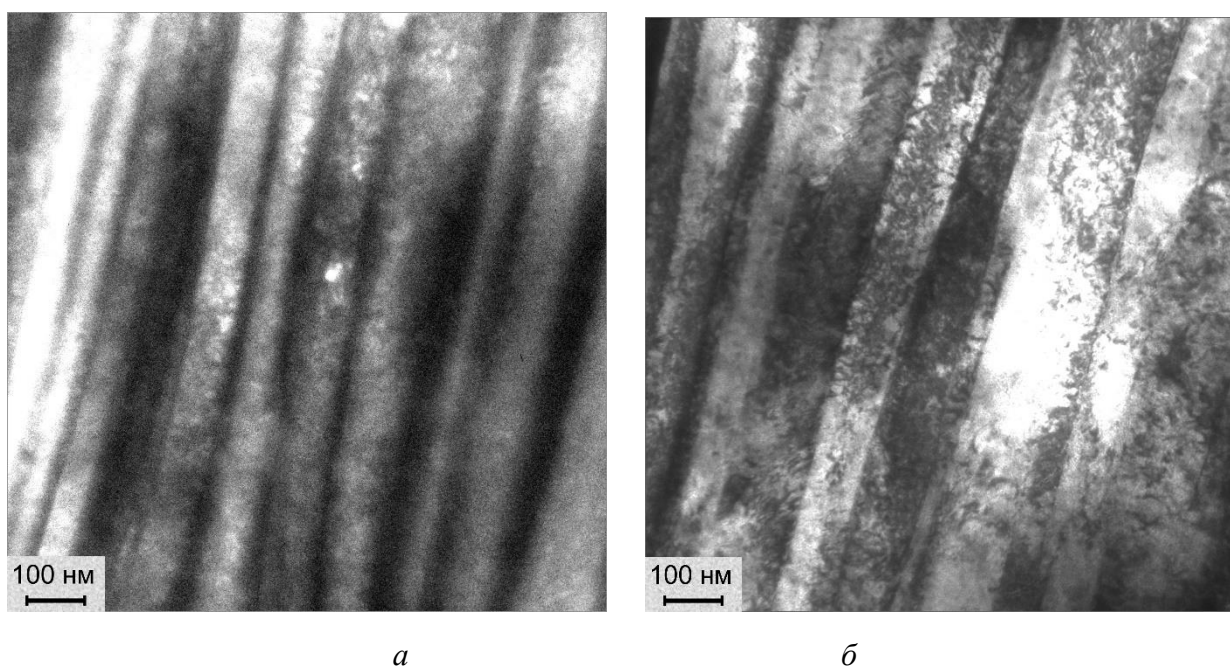


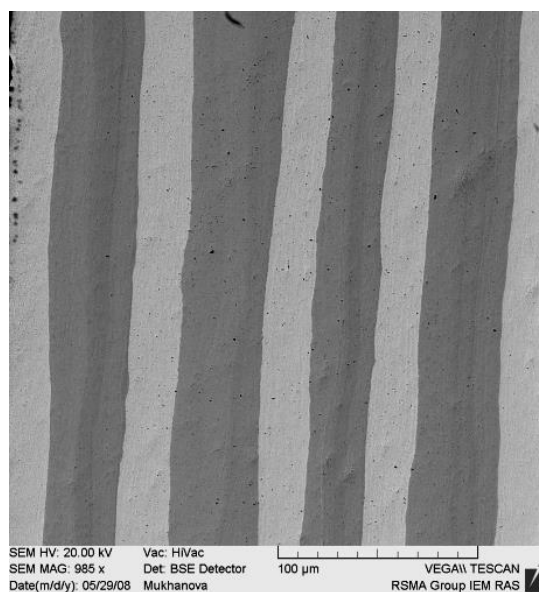
Рисунок.4.14 Микроструктура ленты 3-го варианта Nb–31%Ti после третьего этапа прокатки (просвечивающая электронная микроскопия). Отжиг: 360°C, 1 ч

Такие данные приведены на рис. 4.15–4.21. На рис 4.22 представлены данные о структуре образца 4-3 после прокатки до толщины 0,3 мм и после последующего отжига при 360°C, полученные методом электронной микроскопии на просвет.

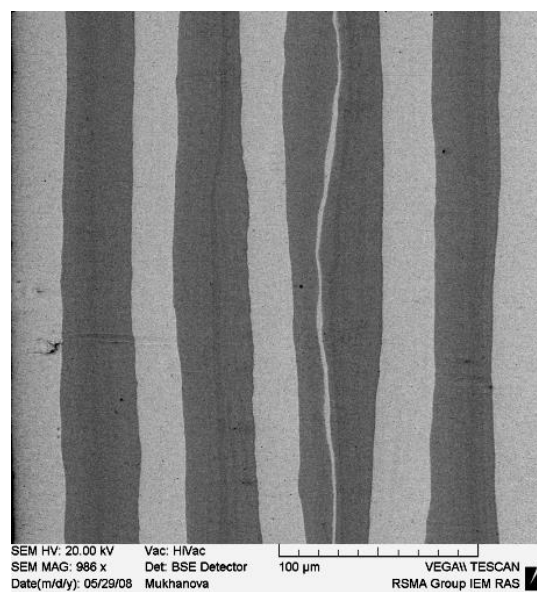
Различие микроструктуры параллельно и перпендикулярно направлению прокатки заключалось в несколько более выраженной волнообразности слоёв ниобия и сплава Nb–Ti (см. рис. 4.15 и 4.16). Цветное изображение микроструктуры позволяет по различию оттенков окраски качественно выявлять неоднородности состава сверхпроводящего сплава.

Из данных, приведенных на рис 4.19 и 4.22 видно, что низкотемпературный отжиг при 360 °С течение 3-х часов, предпринимаемый для повышения критической плотности тока, не привел к разрушению слоев. На рис. 4.22 видно, что внутри слоев сплава присутствуют частицы α -титана. Некоторые из них имеют величину до 10 нм.

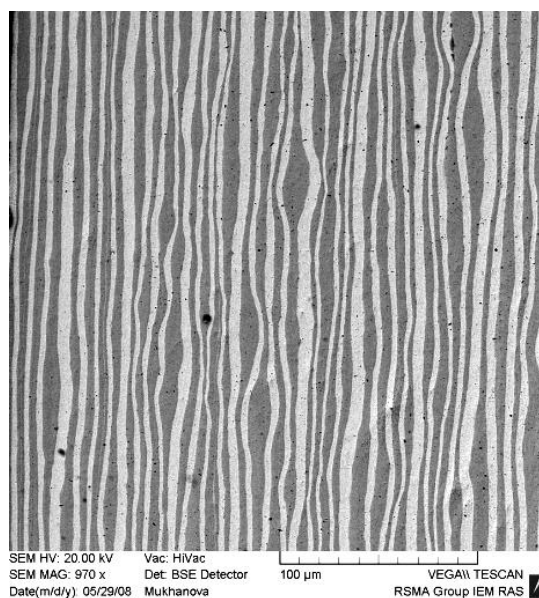
Следует также отметить, что в процессе исследования структуры образцов не было выявлено случаев нарушения сплошности слоев ниобия и сверхпроводника.



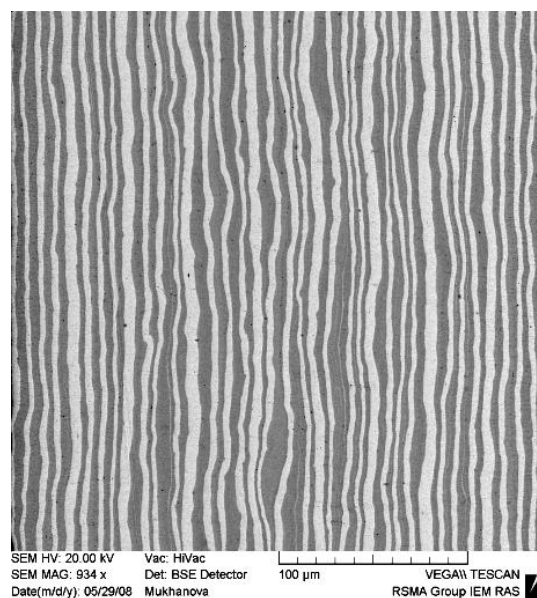
а



б



в



г

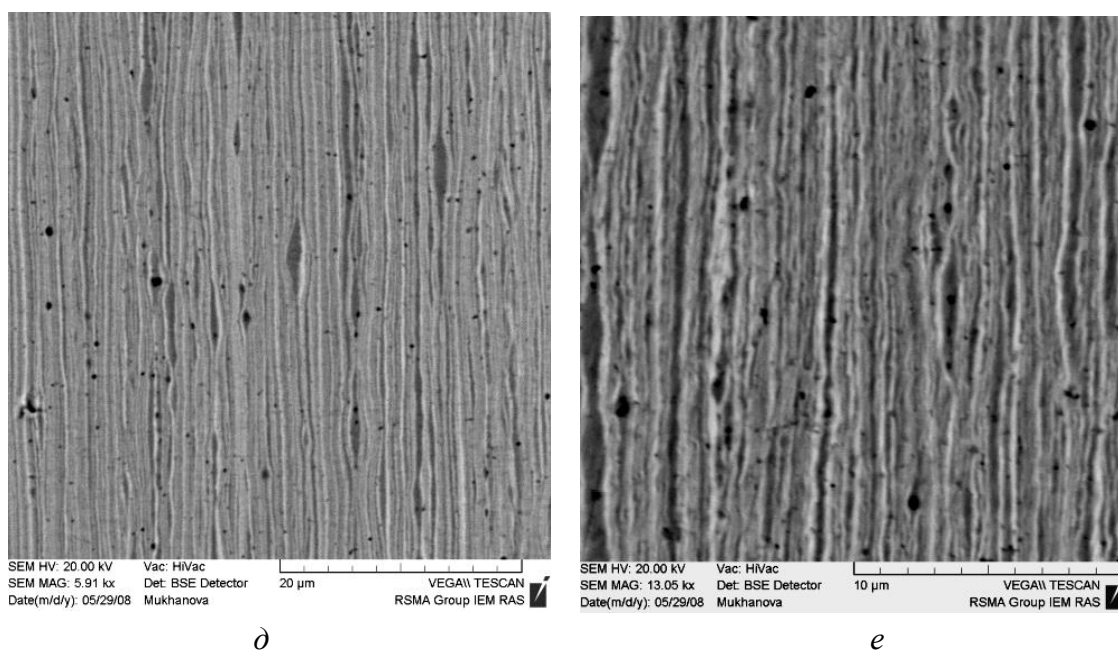
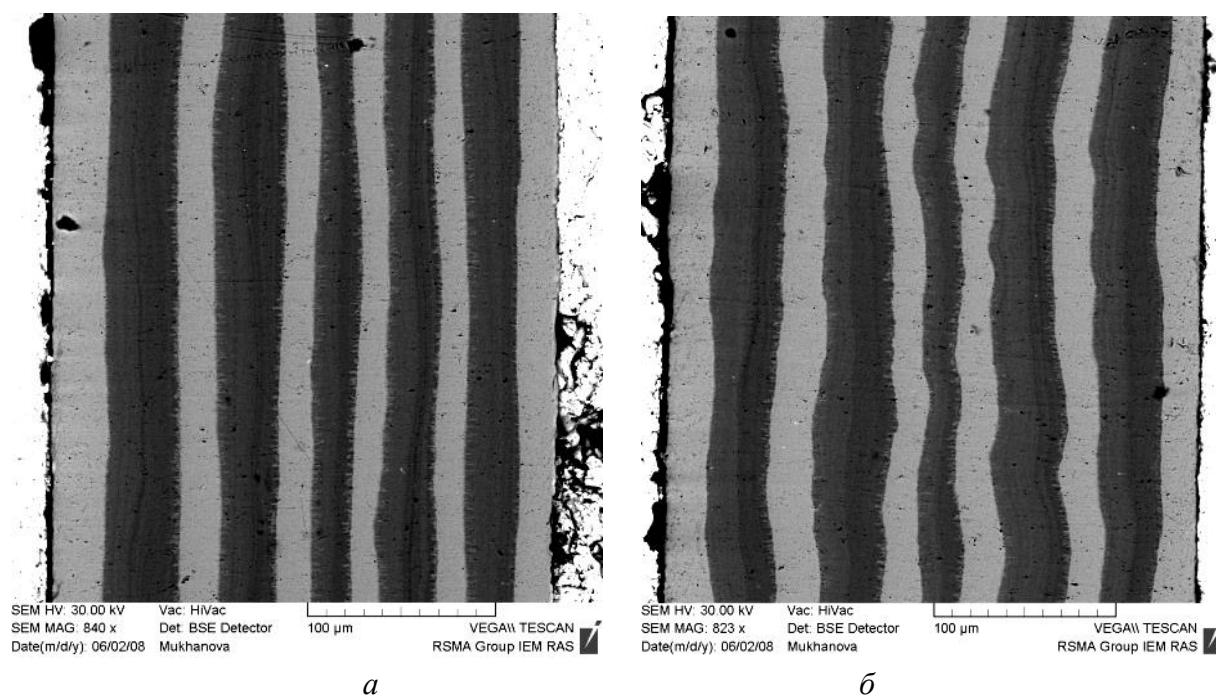
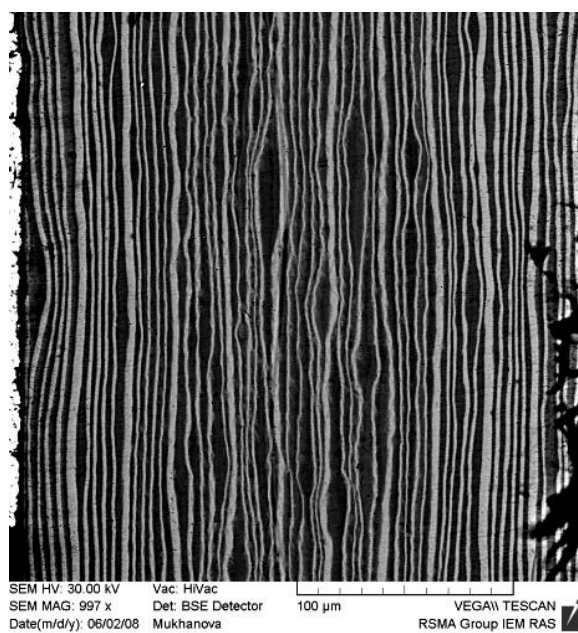
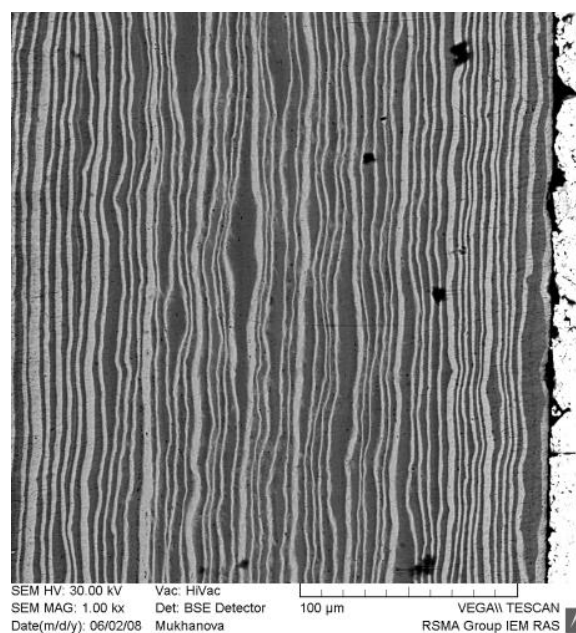


Рисунок. 4.15. Микроструктура поперечного сечения многослойной ленты варианта 4-1 Nb–31%Ti после 1-го (*а, б*), 2-го (*в, г*) и 3-го (*д, е*) технологического цикла при одном увеличении в двух произвольно выбранных местах параллельно направлению прокатки. Тёмные слои – Nb–Ti, светлые слои – Nb.

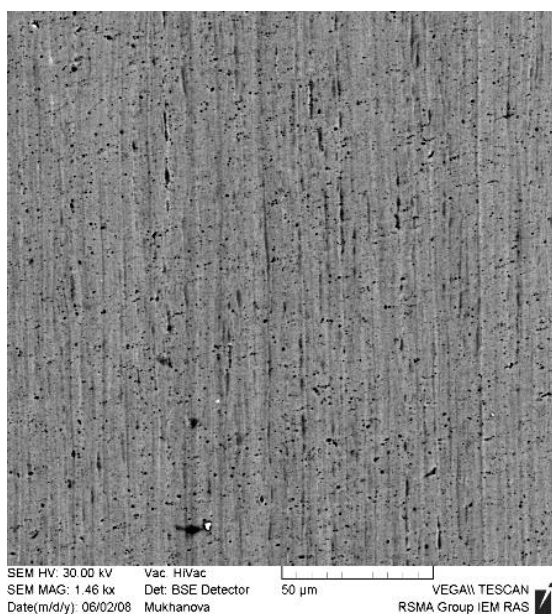




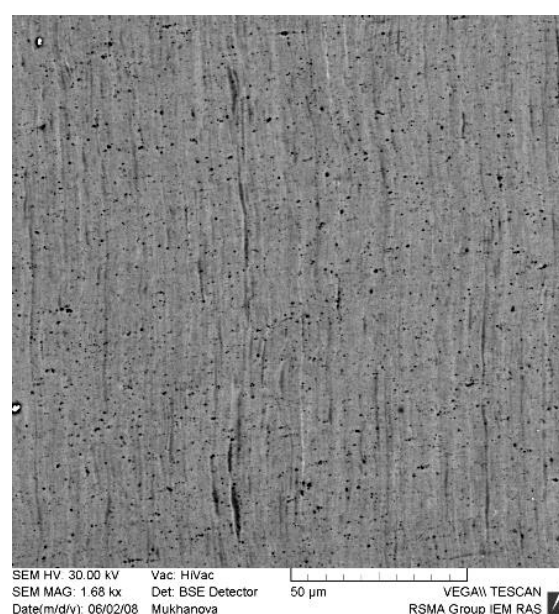
6



2



д



е

Рисунок. 4.16. Микроструктура поперечного сечения многослойной ленты варианта 4-2 Nb–31%Ti после 1-го (а, б), 2-го (в, г) и 3-го (д, е) технологического цикла: перпендикулярно (а, в и д) и параллельно (б, г и е) направлению прокатки. Тёмные слои – это сплав Nb–Ti, светлые слои – Nb.

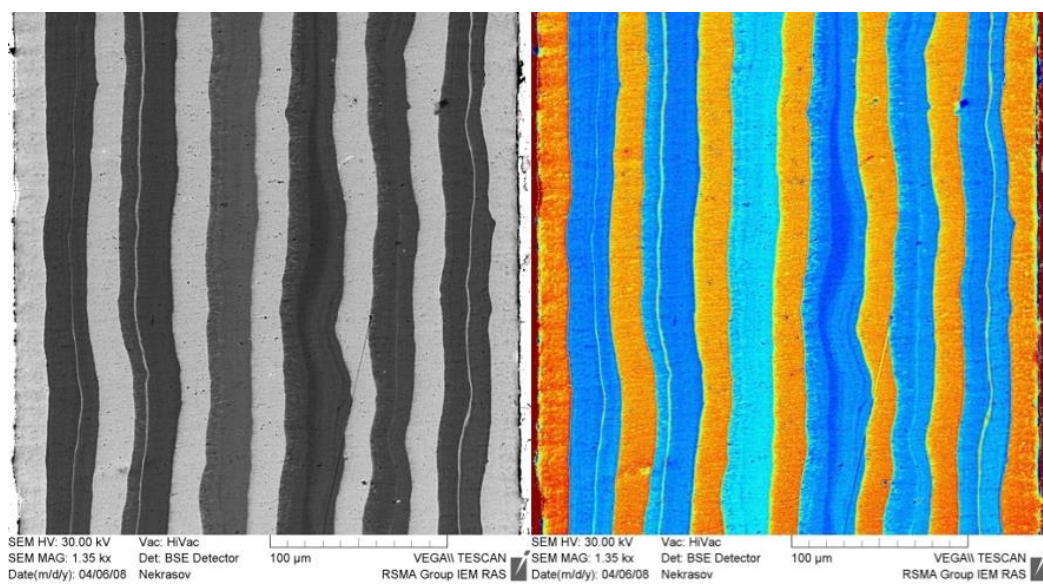
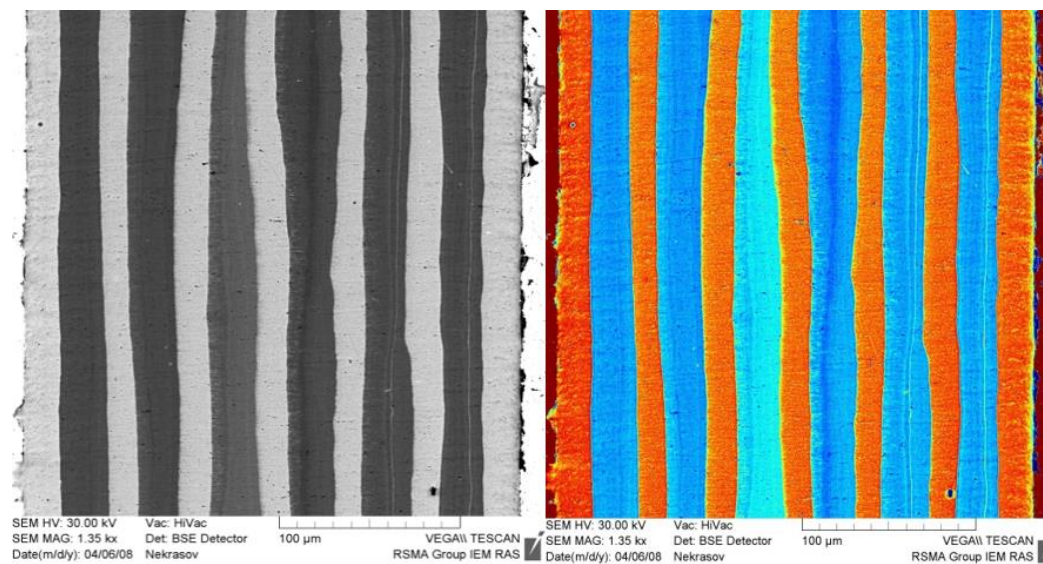
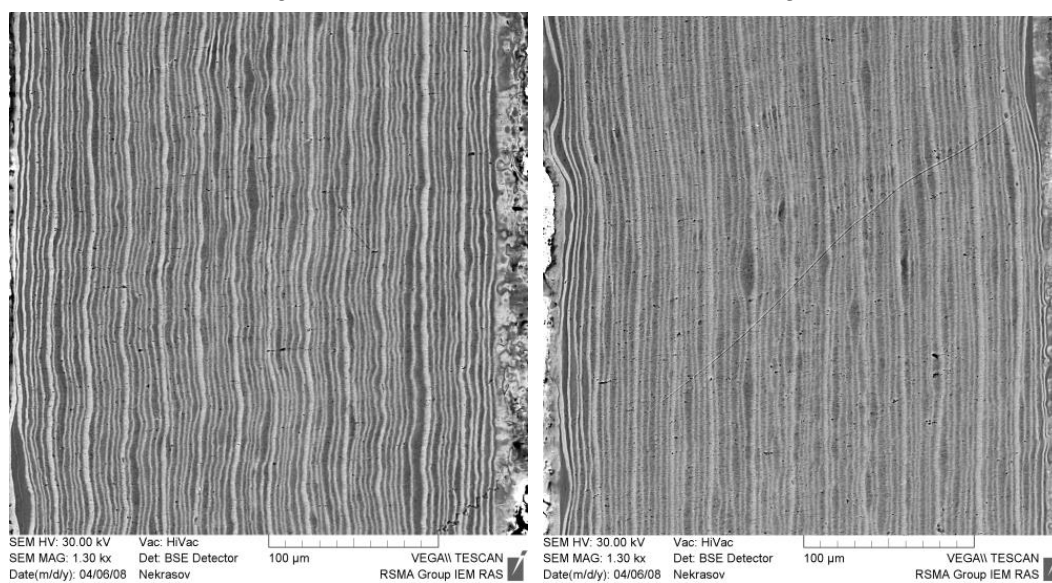
*a**б**в**г**д**е*

Рисунок. 4.17. Микроструктура поперечного сечения многослойной ленты варианта 4-3 Nb–31%Ti после 1-го (*а, б, в и г*) и 2-го (*д и е*) технологического цикла: параллельно (*а, б и д*) и перпендикулярно (*в, г и е*) направлению прокатки.
Тёмные слои – Nb–Ti, светлые слои – Nb.

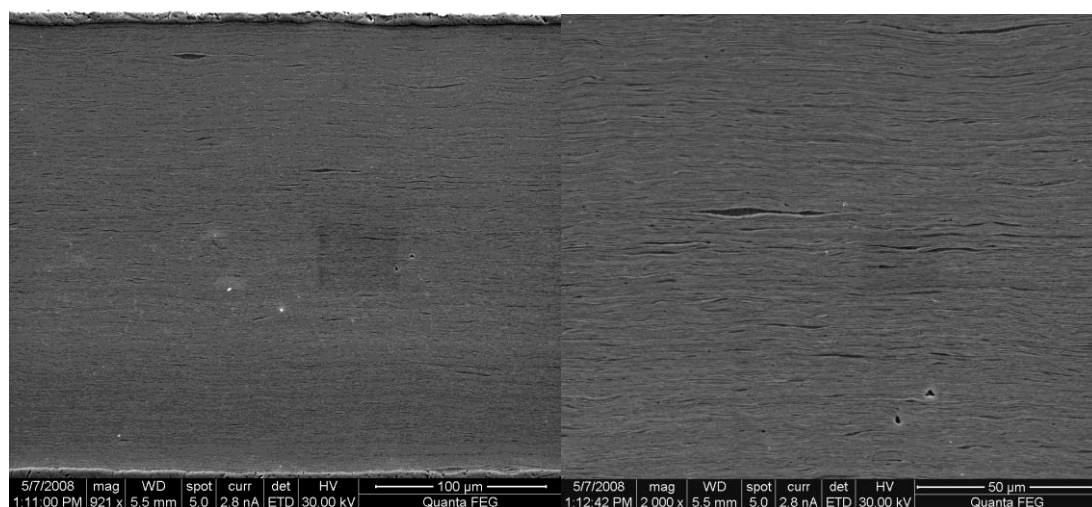
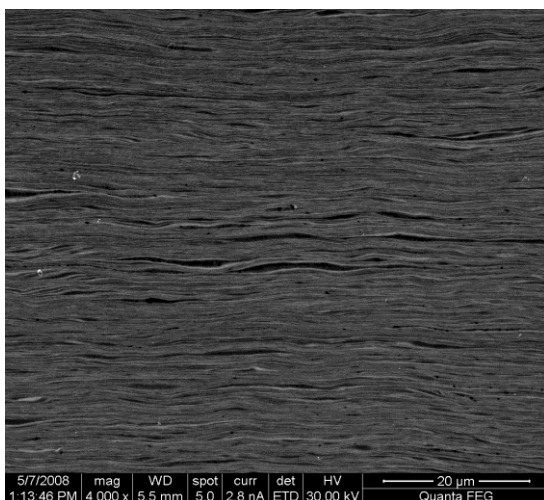
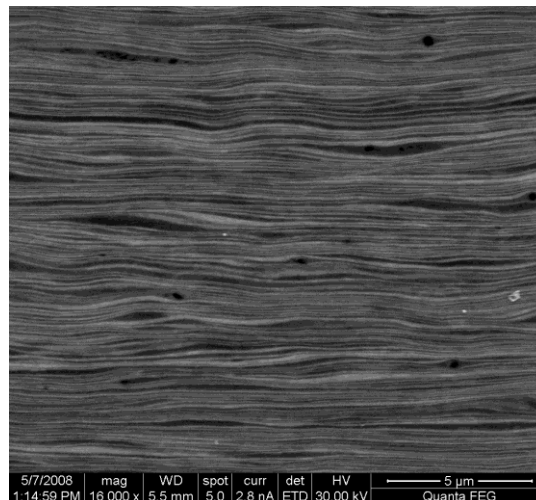
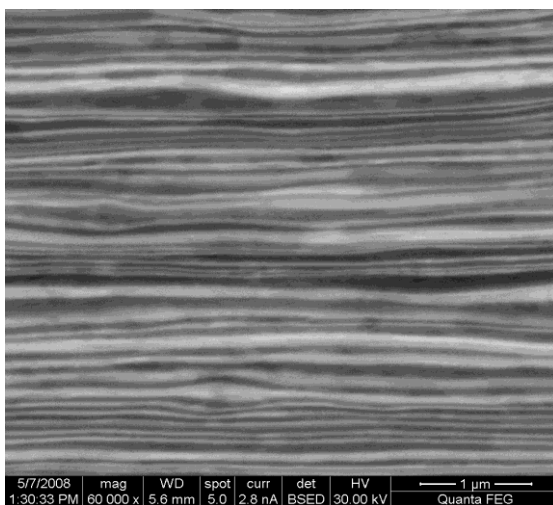
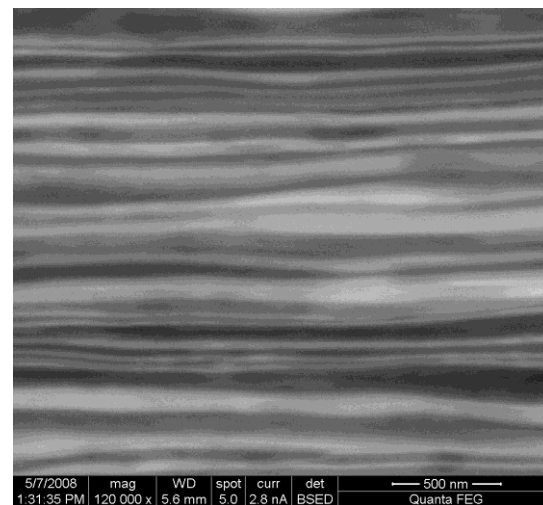
*а**б**в**г**д**е*

Рисунок. 4.18. Микроструктура поперечного сечения слоистой ленты варианта 4-3 Nb–31%Ti после 3-го технологического цикла при разных увеличениях параллельно направлению прокатки. Тёмные слои – Nb–Ti, светлые слои – Nb.

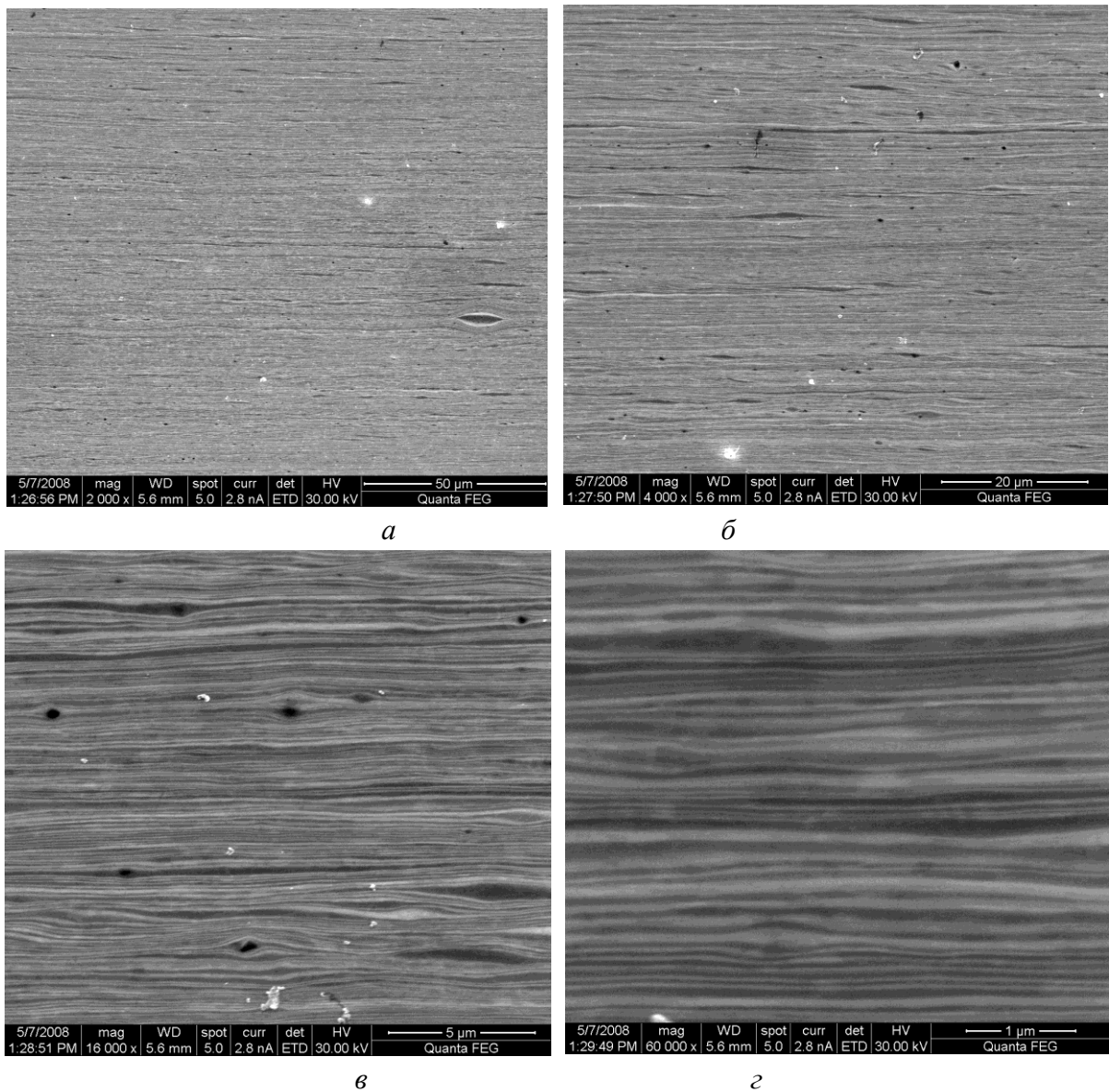


Рисунок. 4.19. Микроструктура поперечного сечения слоистой ленты варианта 4-3 Nb–31%Ti после 3-го технологического цикла и низкотемпературного отжига при 360 °С в течение 3 ч при разных увеличениях параллельно направлению прокатки. Тёмные слои – Nb–Ti, светлые слои – Nb.

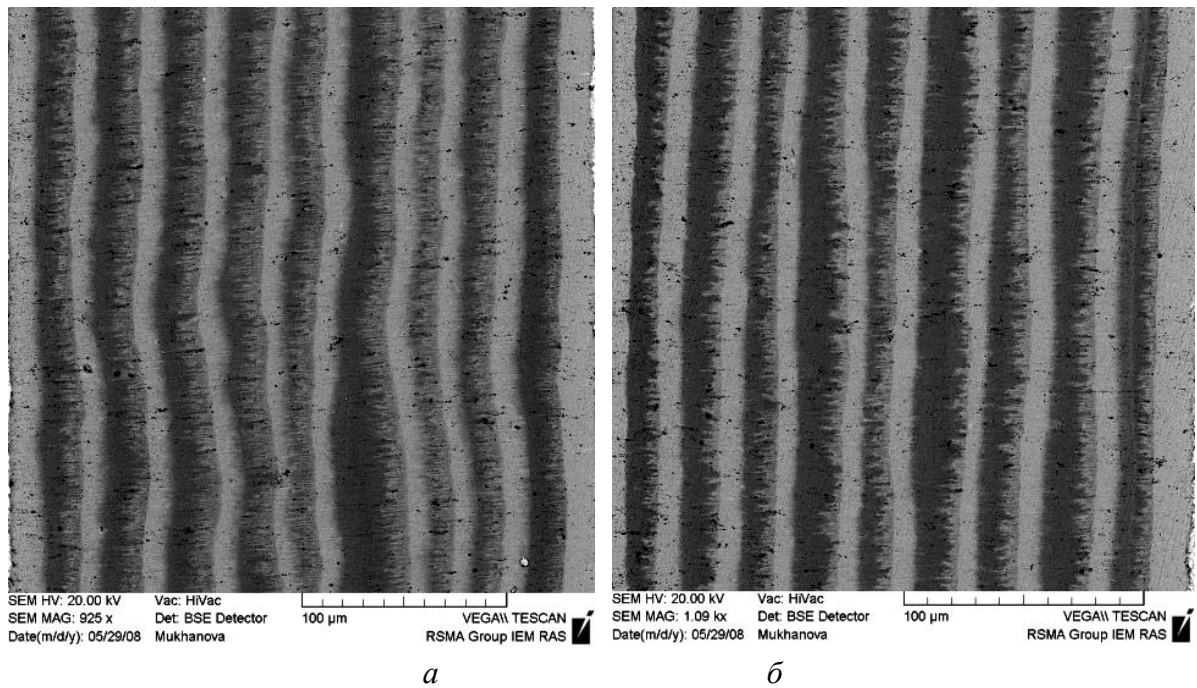


Рисунок. 4.20. Микроструктура поперечного сечения слоистой ленты варианта 4-4 Nb–31%Ti (10 слоёв Nb и 9 слоёв Nb–Ti) после 1-го технологического цикла: параллельно (*a*) и перпендикулярно (*б*) направлению прокатки. Тёмные слои – Nb–Ti, светлые слои – Nb

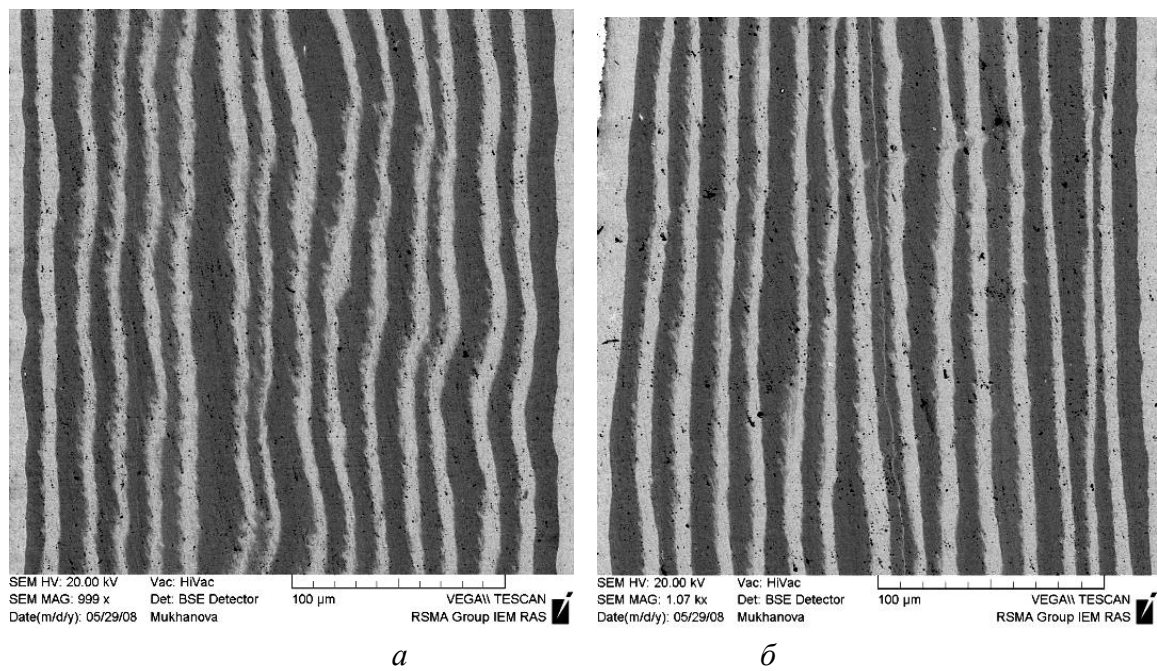


Рисунок. 4.21. Микроструктура поперечного сечения слоистой ленты варианта 4-5 Nb–31%Ti (16 слоёв Nb и 15 слоёв Nb–Ti) после 1-го технологического цикла: параллельно (*a*) и перпендикулярно (*б*) направлению прокатки. Тёмные слои – Nb–Ti, светлые слои – Nb

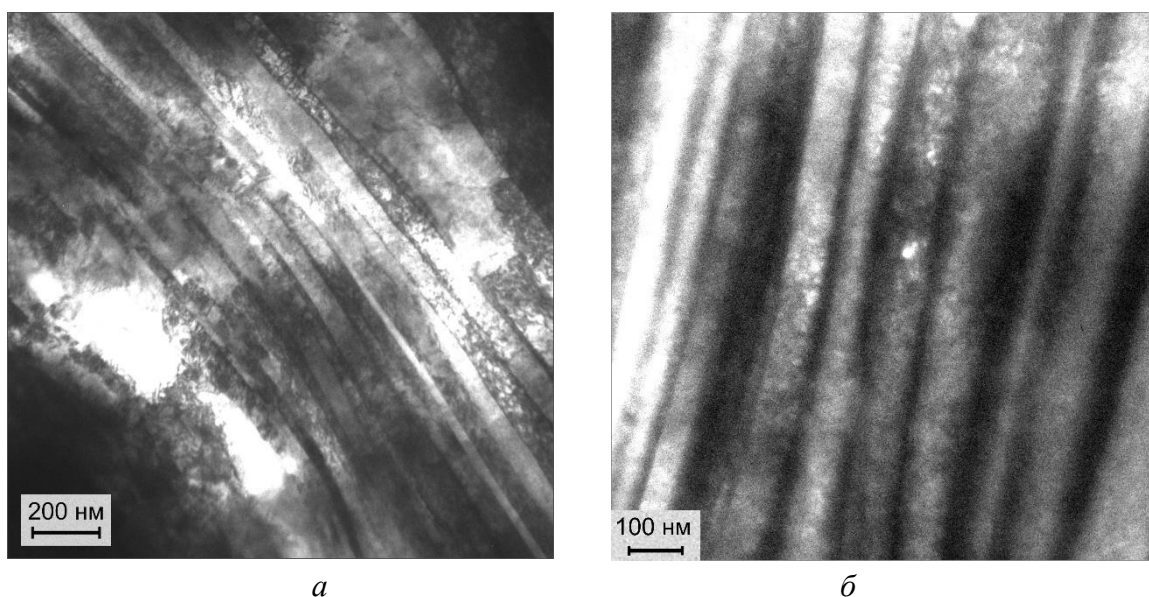


Рисунок. 4.22 Структура поперечного сечения образца 4-3 Nb–31%Ti после прокатки до толщины 0,3 мм (а) и последующего отжига при 360 °С (б)

4.3. Результаты рентгенофазовых исследований

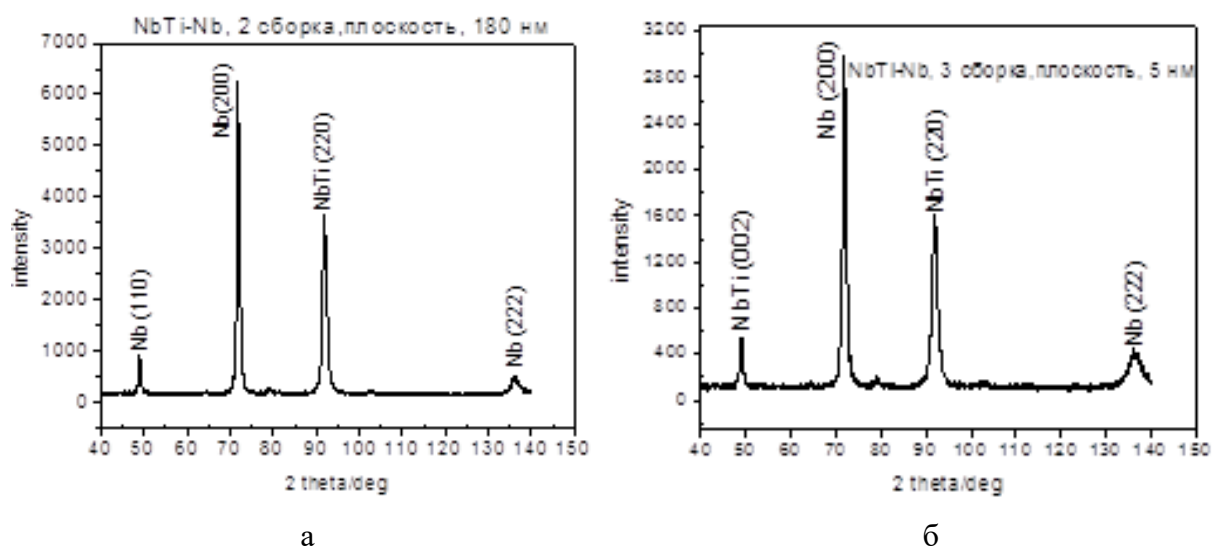


Рисунок. 4.23. Рентгенограммы с плоскости многослойного композита Nb/(Nb-50%Ti) 2 и 3 сборки с толщинами слоев порядка 180 и 5 нм соответственно, снятые при комнатной температуре в Fe-K α излучении.

Из полюсных фигур (рис. 4.24) следует, что текстура композита при толщине слоев 5 нм представлена ориентациями $\{112\}$ $\langle 110 \rangle$ характерными для сильнодеформированных листов ниобия. Поскольку дифракционные линии ниобия и сплава ниобий-титан неразличимы (см. рис. 4.23), а других ориентаций в текстуре нет, можно сделать вывод о том, что текстуры слоев ниобия и сплава ниобий-титан совпадают.

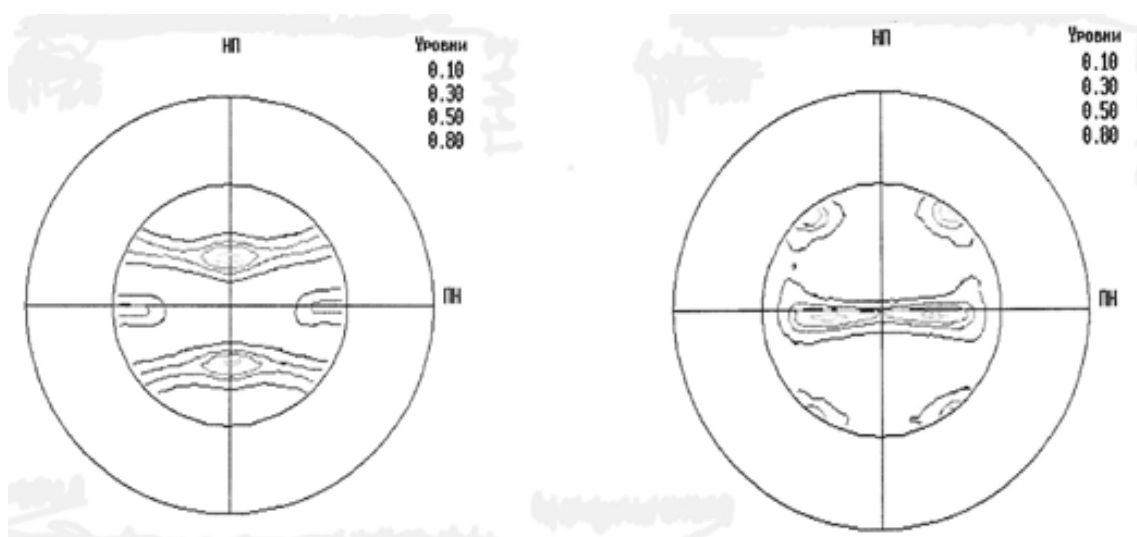


Рисунок.4.24. Полюсные фигуры композита Nb/(Nb–50%Ti) после прокатки слоев ниобия и сплава ниобий титан при толщине слоев 5 нм

Полюсные фигуры слоев ниобия и сплава ниобий – титан совпадают. Рассеяние максимумов значительно меньше, чем в случае композита Cu–Nb. Плоскости и направления скольжения в соседних слоях параллельны.

4.4. Механические свойства образцов слоистых композитов Nb/Nb–31, 50% Ti

В последние годы было показано, что использование методов интенсивной пластической деформации позволяет получать металлы и сплавы с ультрамелкозернистой структурой, имеющей размеры зёрен в субмикрористаллическом (от 0,1 до 1 мкм) диапазоне, или нанокристаллической структурой с размерами структурных объектов <100 нм. Границы зёрен таких материалов насыщены дислокациями до такой степени, что коэффициент зернограницной диффузии на много порядков превышает коэффициент объёмной диффузии. В таком состоянии фундаментальные характеристики, физические и рабочие свойства материалов коренным образом отличаются от аналогичных свойств, характерных для тех же металлов и сплавов с крупнокристаллической структурой. Например, такие материалы характеризуются низкими значениями модулей Юнга и сдвига, высокими значениями пределов растворимости, низкими температурами Дебая и намагниченности насыщения, высокими прочностными

свойствами при сохранении хорошей пластичности (так называемый парадокс интенсивной пластической деформации).

Одной из разновидностей интенсивной пластической деформации является многократно повторяющаяся прокатка многослойных пакетов. Если в первом цикле пакет может собираться из фольг двух и более разнородных металлов, то во втором цикле пакет собирается уже из фольг, полученных после первого цикла и т. д. На практике, чтобы продеформировать отдельную фольгу толщиной несколько десятых долей миллиметра до толщины 10 и менее нанометров, достаточно трёх циклов.

Таким способом были получены слоистые ленточные композиты с наноразмерными слоями меди и ниобия [73, 29], меди и железа [74], ниобия и NbTi- [73,71,50] или NbZr-сплава с прослойками из меди или без них [75, 76, 49].

Плоские многослойные нанокompозиты или, так называемые, наноламинаты характеризуются тем, что толщина отдельных слоёв в них является параметром, определяющим механические свойства материала, так как она определяет длину пробега дислокаций в действующих системах скольжения. Кроме того, от толщины слоя зависит отношение площади межфазной границы к объёму фаз, которое играет решающую роль в процессах структурной перестройки при нагревах.

Выражением, связывающим механические характеристики материала с его микроструктурой, является известная зависимость Холла-Петча $\sigma = \sigma_0 + K \cdot d^{0,5}$, в которой параметром выступает размер зерна d , σ обозначает напряжение течения, σ_0 и K – константы, определяемые из эксперимента. В многослойных материалах с толщинами слоёв в субмикроструктурном и нанодиапазоне в качестве параметра может выступать средняя толщина отдельного слоя t . Однако в литературе таких данных ещё недостаточно, а имеющиеся данные противоречивы, чтобы выстраивать какие-либо общие закономерности.

В работах [73, 29, 74] сначала для многослойных композитов Cu/Nb и Cu/Fe, а затем для Nb/Nb50Ti (50 масс. %Ti) были получены зависимости твёрдости при холодной прокатке нанокompозитов от $t^{0,5}$, где t – расчётная толщина слоёв, уменьшающаяся с увеличением обжатия, измеряемая в нанометрах. Для

композитов Cu/Nb на зависимости Холла-Петча можно было выделить два участка. В интервале толщин от 100 до 25 нм она имела вид: $HV(\text{МПа}) = 700 + 9600 \cdot t^{-0,5}$, а в интервале 25–5 нм $HV(\text{МПа}) = 2310 + \quad + 1580 \cdot t^{-0,5}$. Значимым эффектом для Cu/Nb-композита являлось уменьшение константы K в 6 раз, что означало изменение эффективности межслойных границ, как препятствий для скольжения дислокаций. Анализ кристаллографической текстуры в слоях меди и ниобия показал, что изменение наклона связано с тем, что в обоих слоях при достижении толщины 25 нм формируются текстуры, при которых плоскости и направления скольжения в обоих слоях становятся почти параллельными друг другу. Это облегчает передачу скольжения из слоя в слой.

В случае слоистого композита Nb/Nb–50Ti, где оба компонента имеют ОЦК-решётку, текстура в обоих слоях одинакова, и передача скольжения легка при всех толщинах слоёв: $HV(\text{МПа}) = 1688 + 2125 \cdot t^{-0,5}$. Отсюда вывод – константа K в соотношении Холла-Петча зависит от характеристики границы между двумя соседними слоями.

4.4.1. Механические свойства 1 серии образцов слоистых композитов Nb/(Nb-50 вес %Ti).

На рис. 4.25–4.27 представлены зависимости предела прочности, предела текучести и остаточного удлинения от расчетной толщины слоев сверхпроводящего сплава в композите. В деформированном состоянии (рис. 4.25) предел прочности имел пологий максимум в интервале толщины слоев 25–78 нм, равный 680 МПа. Предел текучести имел максимум при толщине слоев 25 нм (580 МПа) и минимум при 78 нм (525 МПа). Для лент в отожженном состоянии (рис. 4.26) предел текучести σ_t с уменьшением расчетной толщины слоя сверхпроводника монотонно падал от 378 ± 10 МПа при толщине слоя, равной 119,5 нм, до 331 ± 16 МПа в лентах с толщиной слоёв 10,1 нм. Максимум предела прочности снизился до 590 МПа.

Таким образом, отжиг при 400°C вызывал падение предела текучести и предела прочности для всех композитов. Одновременно повышалась и

пластичность образцов, что хорошо видно на рис. 4.27, представляющего зависимости относительного удлинения от толщины слоя.

Влияние выделений второй фазы в слоях сверхпроводящего сплава на механические свойства композитов не обнаружено. Видимой корреляции с расчетной толщиной слоев на приведенных рисунках не наблюдается. Эта корреляция скрыта наложением влияния слоев меди.

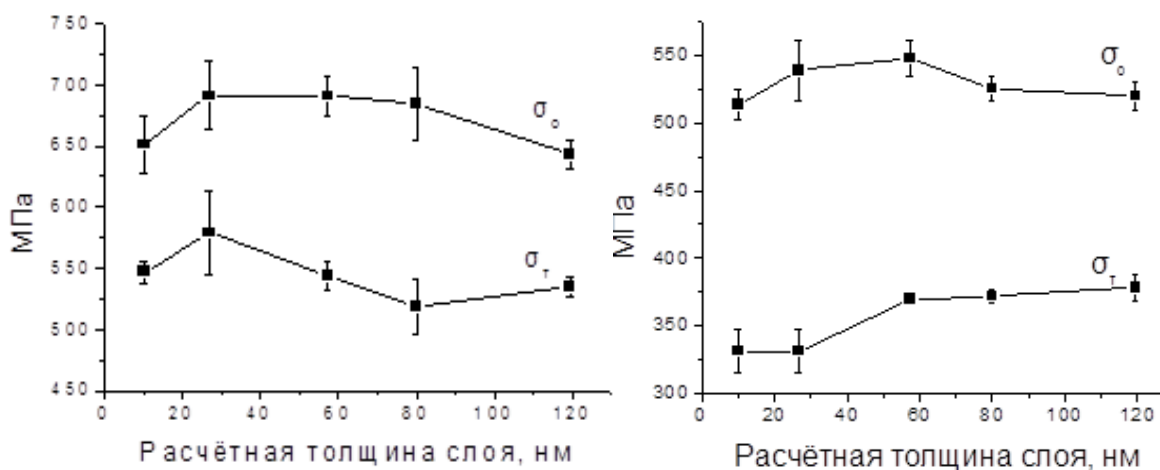


Рисунок. 4.25. Зависимость предела текучести σ_t и предела прочности σ_o композита Nb/Nb50%Ti от расчётной толщины слоя сплава Nb–Ti для лент в холоднотекучем состоянии

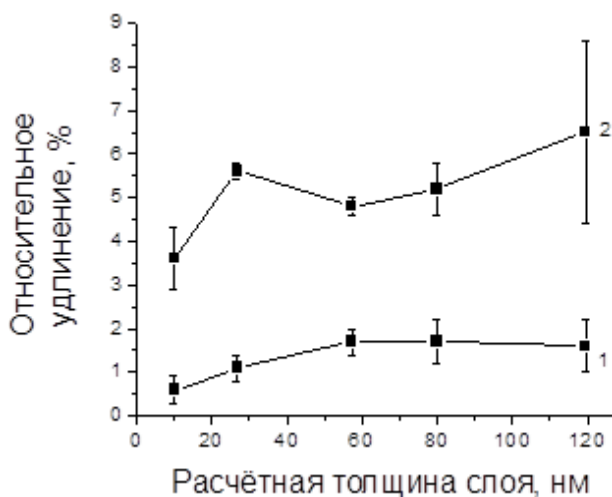


Рисунок. 4.26. Зависимость предела текучести σ_t и предела прочности σ_o композита Nb/Nb50%Ti от расчётной толщины слоя сплава Nb–50Ti для лент после отжига при 400 °C, 3 ч

Рисунок. 4.27. Зависимость относительного удлинения δ от расчётной толщины слоя сплава Nb–50%Ti для лент в холоднотекучем состоянии (1) и после отжига при 400°C, 3 ч (2)

На рис. 4.28, а твердость композита Nb/(Nb–50%Ti) при холодной прокатке во 2-м и 3-м циклах представлена в зависимости от величины истинной деформации, рассчитываемой, как $\ln(h_0/h_n)$, где h_0 и h_n – первоначальная и текущие толщины композита. Если ориентироваться по расчетным толщинам слоев t , то нижняя кривая соответствовала интервалу t от 3750 до 188 нм, верхняя – 94–5 нм.

Зависимость твердости от $t^{-0,5}$ в 3-м технологическом цикле – линейная (рис.4.28 б). Толщина слоев t изменялась от 80 до 5 нм. Аналитическая запись зависимости Холла-Петча выглядит таким образом:

$$HV = 1688 + 2125/\sqrt{t} \text{ [МПа]}. \quad (1)$$

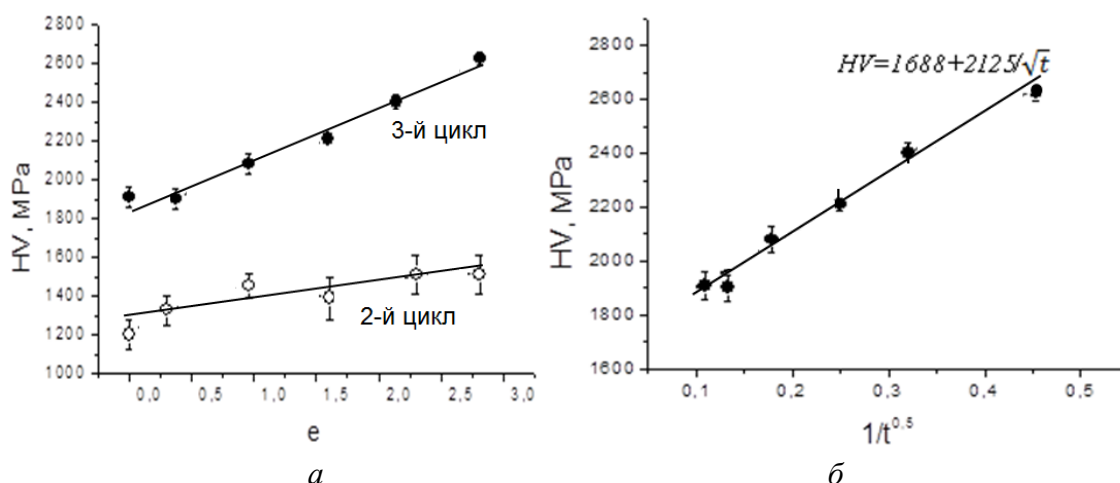


Рисунок. 4.28. Изменение твердости при холодной прокатке в зависимости от величины деформации во 2-м и 3-м технологических циклах (а) и от величины $1/\sqrt{t}$ в 3-м технологическом цикле (б) слоистого композита Nb/Nb50%Ti

Настоящие исследования показали, что наноструктурные слоистые композитов возможно получать не только, когда составляющие их компоненты взаимно нерастворимы или мало растворимы друг в друге. Ниобий и титан при температуре выше 882°C образуют неограниченный ОЦК-твердый раствор (см. рис. 4.1). Несмотря на это при умеренных температурах нагрева и малых временах выдержки смешения слоев ниобия и сплава ниобий-титан не происходит, о чем свидетельствуют резкие, без размытости границы между ними (см. рис. 4.3).

4.4.2. Механические свойства 2 ой серии образцов слоистых композитов Nb/(Nb-31 вес%Ti).

Данные о механических свойствах представлены на рис 4.29-4.31 [72,51].

На рис. 4.29 приведены средние значения твёрдости по Виккерсу, определенные не менее, чем по шести замерам. С уменьшением расчётной толщины слоёв композита твёрдость возрастала с 1,6-1,85 до 2,2 ГПа. Твёрдость лент после отжига была несколько ниже твёрдости лент в холоднодеформированном состоянии.

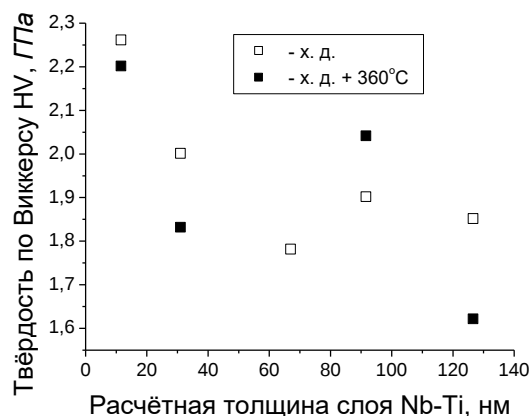


Рисунок. 4.29. Твёрдость по Виккерсу HV в зависимости от расчетной толщины сверхпроводящего слоя многослойной ленты

Прочностные свойства определяли из испытаний плоских образцов типа двойная лопатка на растяжение. По кривым нагрузка–перемещение рассчитывали предел прочности и относительное удлинение (рис. 4.30 и 4.31).

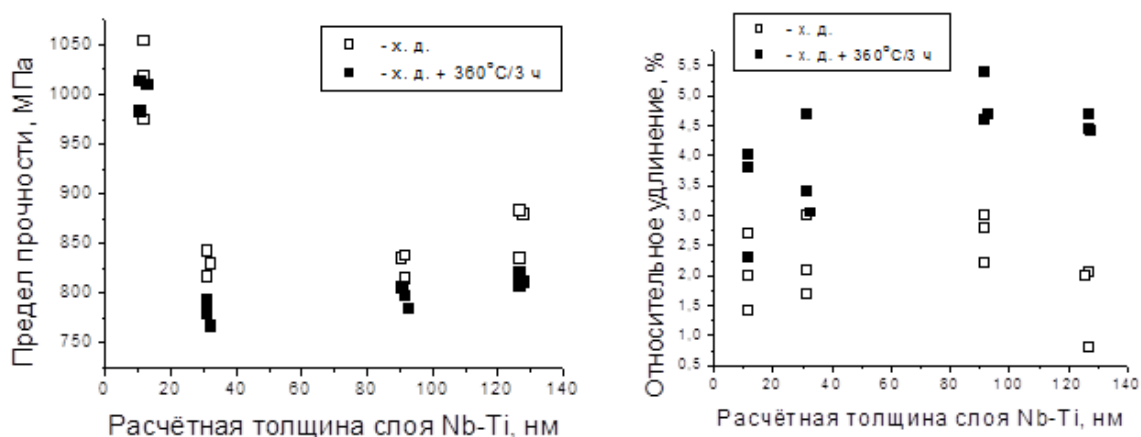


Рисунок. 4.30. Предел прочности при испытаниях на растяжение в зависимости от расчетной толщины сверхпроводящего слоя многослойной ленты

Рисунок. 4.31. Относительное удлинение при испытаниях на растяжение в зависимости от расчетной толщины сверхпроводящего слоя многослойной ленты.

Предел прочности образцов ленты с наибольшим количеством слоёв равнялся 980-1050 МПа, независимо от предшествующей обработки. Значение предела прочности для всех других образцов изменялось в пределах от 830 до 870 МПа для образцов в состоянии «после прокатки» и от 775 до 820 МПа – для образцов после прокатки и отжига.

Относительное удлинение образцов после прокатки равнялось 1-2,5% и повышалось до 4,5-5% после низкотемпературного отжига. С увеличением номера варианта ленты оно имело тенденцию уменьшаться.

Если во всех вышеупомянутых наших работах изменение толщины слоёв контролировали в процессе прокатки композитов, то в [72] толщина слоя устанавливалась для конечных композитов Nb/Nb31Ti за счёт изменения в них общего количества слоёв при неизменной технологии получения. В интервале толщин от 148 до 12 нм зависимость Холла-Петча для твёрдости имела вид: $HV(\text{МПа}) = 1600 + 2280 \cdot t^{-0.5}$. Видно, что это выражение очень хорошо совпадает с полученным ранее для композита Nb/(Nb-50%Ti), подвергнувшегося холодной прокатке в том же диапазоне толщин.

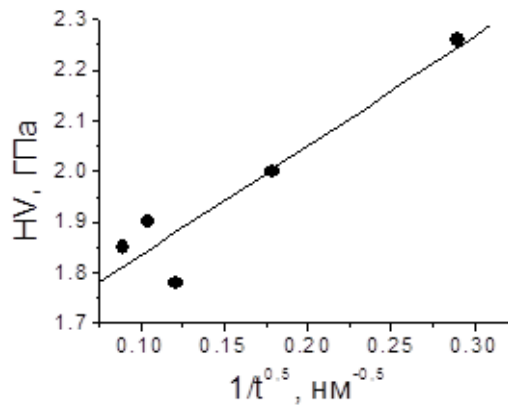


Рисунок. 4.32. Зависимость твердости HV от $t^{-0.5}$ (t — толщина слоя сплава Nb-31%Ti). Каждая точка отвечает среднему значению твердости из не менее, чем пяти измерений.

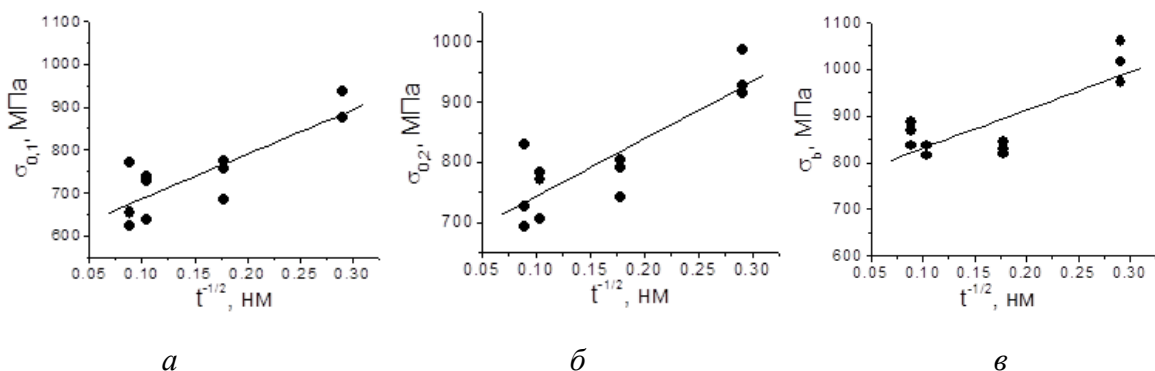


Рисунок. 4.33. Зависимости пределов текучести $\sigma_{0.1}$ (а) и $\sigma_{0.2}$ (б) и предела прочности σ_b (в) от $t^{-0.5}$ (t — толщина слоя сплава Nb-31%Ti)

На следующем этапе исследований для композитов Nb/(Nb-31%Ti) были проведены механические испытания на растяжение [73]. Предел текучести $\sigma_{0,1}$ (рис. 4.33, а) достаточно хорошо может быть описан выражением Холла-Петча. Несколько хуже – предел текучести $\sigma_{0,2}$ (рис. 4.33б) и предел прочности σ_b (рис. 4.33, в).

Для $\sigma_{0,1}$ зависимость Холла-Петча выглядит следующим образом: $\sigma_{0,1} [\text{МПа}] = 584 + 1032 \cdot t^{-0,5}$. Несмотря на то, что $\sigma_{0,2}$ и σ_b в зависимости от $t^{-0,5}$ не очень хорошо выражались прямой линией, для них так же были определены численные значения σ_0 и K : $\sigma_{0,2} [\text{МПа}] = 645 + 956 \cdot t^{-0,5}$ и $\sigma_b [\text{МПа}] = 750 + \quad + 814 \cdot t^{-0,5}$. Оказалось, что с увеличением величины деформации, при которой фиксируется напряжение σ , параметр σ_0 в выражении Холла-Петча растет, а константа k падает.

За то k оставалась постоянной во всем интервале толщины слоев. Это согласуется с нашими более ранними результатами для композита Nb/Nb50Ti [74], в котором так же, как и в композите Nb/Nb31Ti, межслойные границы были границами двух фаз с ОЦК-решетками.

Влияние деформации на структуру и механические свойства (твёрдость, пределы прочности при изгибе и растяжении) изучалось для слоистых композитов Nb/ NbTi в диапазоне толщины слоёв от микро- до наноразмерной области. Отдельное значение имеют исследования влияния температуры отжига на механические свойства нанокompозитов, так как, вследствие сильного изменения коэффициентов диффузии и пределов растворимости эволюция их структуры должна протекать в других временных промежутках, чем для тех же объёмных крупнокристаллических материалов.

В работе [21] для проверки влияния эффекта близости на сверхпроводимость композитов Cu/Nb/NbTi была изготовлена многослойная лента, содержащая около 27800 слоёв сплава Nb–31%Ti толщиной 9,6 нм. Электронно-микроскопические исследования показали, что межслойные границы сохранялись даже после 3-го технологического цикла.

При анализе влияния толщины слоев на механические и сверхпроводящие свойства композитов в дальнейшем будет использоваться расчетная толщина слоев, величина которой указана в таблице 4.3. Основанием для этого является тот факт, что число слоев в сверхпроводящем блоке остается неизменным.

4.5. Исследование сверхпроводящих свойств слоистых композитов Nb/Nb–31 и 50%Ti

4.5.1. Сверхпроводящие свойства композитов Nb/Nb–50%Ti

Измерение критического тока I_c производилось на ленточных образцах шириной 1,5 и длиной ~20 мм, которые припаивались к массивным Cu-контактам вставки, размещаемой в цилиндрической полости сверхпроводящего соленоида диаметром 25 мм. Соленоид был выполнен из многожильного кабеля Cu/Nb50Ti. Максимальное магнитное поле, создаваемое соленоидом – 7 Тл. За критический ток I_c принималось такой ток, при котором падение напряжения между потенциальными контактами составляло 0,5 мкВ. Расстояние между потенциальными контактами ~10 мм, что соответствовало критерию ~0,05 мкВ/мм.

Измерения критического тока проводились при перпендикулярной $I_{c\perp}$ и параллельной $I_{c\parallel}$ ориентации магнитного поля соленоида H и плоскости сверхпроводящей ленты (ab): соответственно $H \perp (ab)$ и $H \parallel (ab)$ (рис. 4.34).

Характерные экспериментальные вольт-амперные характеристики при нескольких, от 0,5 до 6 Тесла, напряженностях магнитного поля соленоида для 2-х образцов представлены на рис. 4.35.

На рис. 4.36 показана кривая перехода в сверхпроводящее состояние для образца сплава NbTi50 с критической температурой T_c , равной 9,1 К.

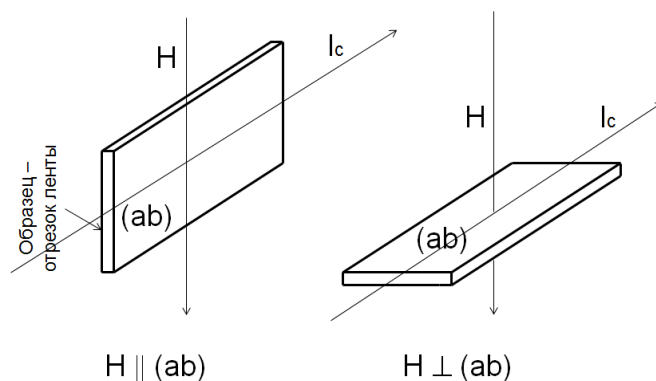


Рисунок. 4.34. Две ориентации образца относительно магнитного поля H сверхпроводящего соленоида

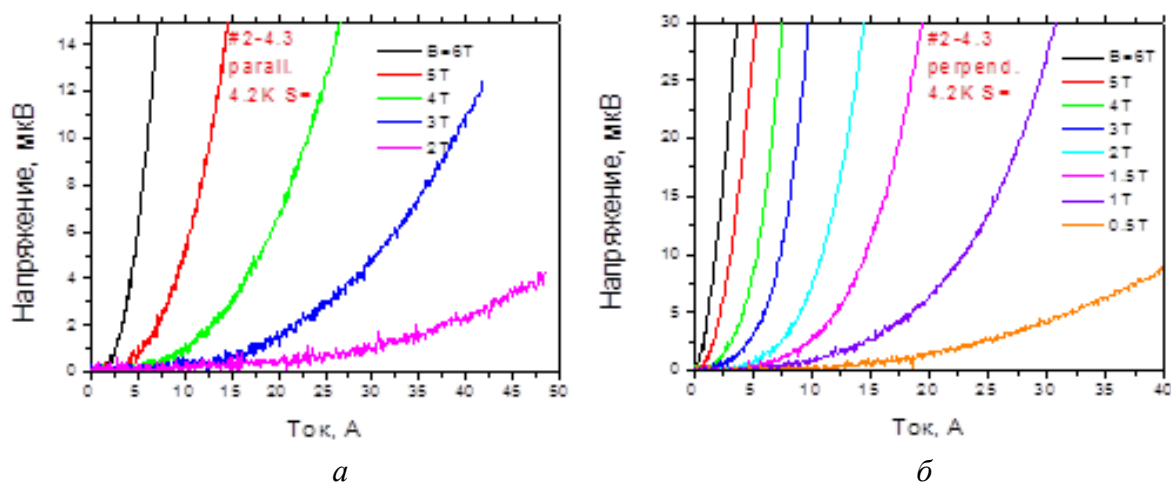


Рисунок. 4.35. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) для образцов ленты в холоднодеформированном состоянии 2-4 сплава Nb-50%Ti при ориентации плоскости прокатки образца параллельно (а) и перпендикулярно (б) магнитному полю сверхпроводящего соленоида

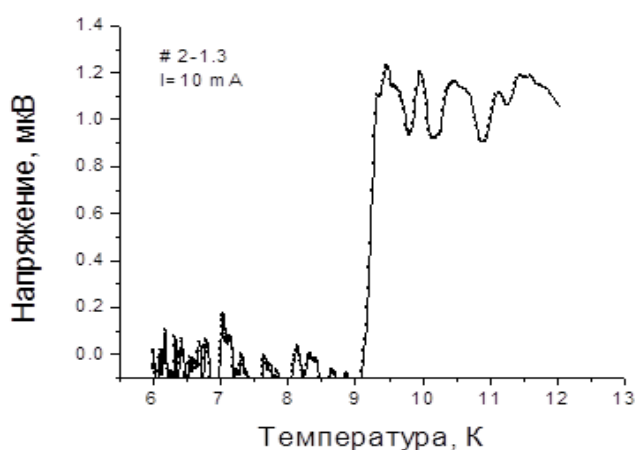


Рисунок. 4.36. Кривая сверхпроводящего перехода для образца ленты 2-1 Nb-50%Ti

Обработка экспериментальных результатов измерения критического тока заключалась в построении зависимостей конструктивной критической плотности тока $(j_c)_{\text{констр.}}$ от напряжённости магнитного поля H , создаваемого сверхпроводящим соленоидом. Такие зависимости были построены для лент всех пяти вариантов, различающихся расчетной толщиной слоев сплава и ниобия $t_{\text{расч.}}$, как в холоднодеформированном (х. д.) состоянии, так и в состоянии после холодной прокатки и отжига при температуре 400°C в течение 3 ч (рис. 4.37–4.41).

Основной вывод, который можно сделать из приведенных зависимостей $j_c(H)$, свидетельствует о том, что критическая плотность тока многослойной композитной ленты Nb/NbTi при параллельной ориентации ее плоскости

относительно магнитного поля значительно выше, чем при перпендикулярной ориентации. Это относится как к образцам ленты после холодной деформации, так и к образцам после низкотемпературного отжига. То есть закрепление сверхпроводящих вихрей происходит главным образом на границах NbTi- и Nb-слоев. Ниобиевые слои в силу малого второго критического магнитного поля H_{c2} оказывались несверхпроводящими уже в полях меньше 0,1 Тл, и тогда их границы с (Nb–Ti)-сплавом становились эффективными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей [77].

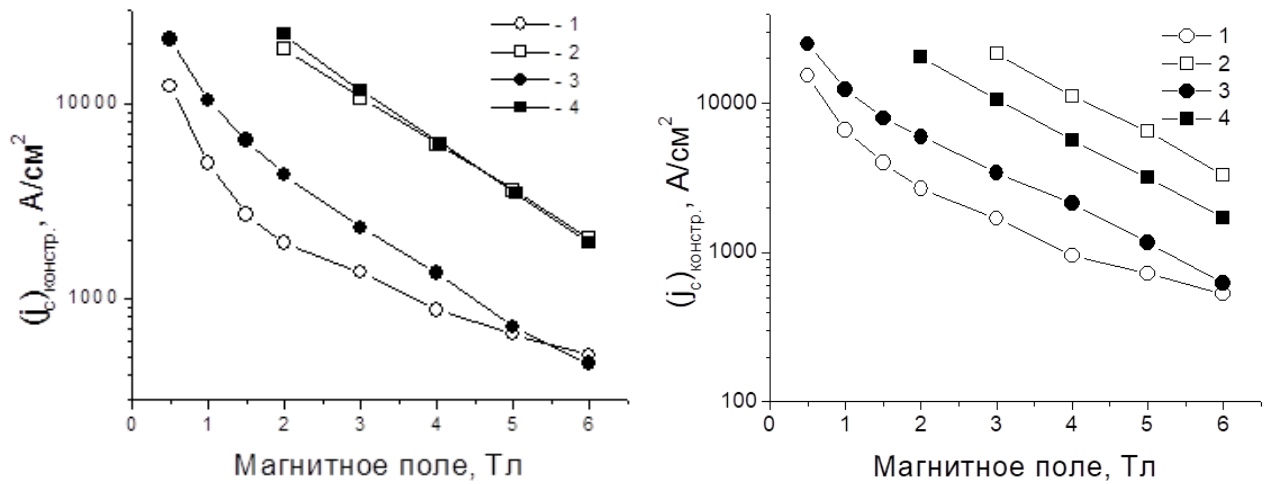


Рисунок. 4.37. Зависимости $(j_c)_{\text{констр.}}$ от H для композита Nb/Nb-50%Ti с $t_{\text{расч.}} = 119,5$ нм в х. д. (1 и 2) состоянии и после отжига (3 и 4) при $H \perp (ab)$ (1 и 3) и $H \parallel (ab)$ (2 и 4)

Рисунок. 4.38. Зависимости $(j_c)_{\text{констр.}}$ от H для композита Nb/Nb-50%Ti с $t_{\text{расч.}} = 80,0$ нм в х. д. (1 и 2) состоянии и после отжига (3 и 4) при $H \perp (ab)$ (1 и 3) и $H \parallel (ab)$ (2 и 4)

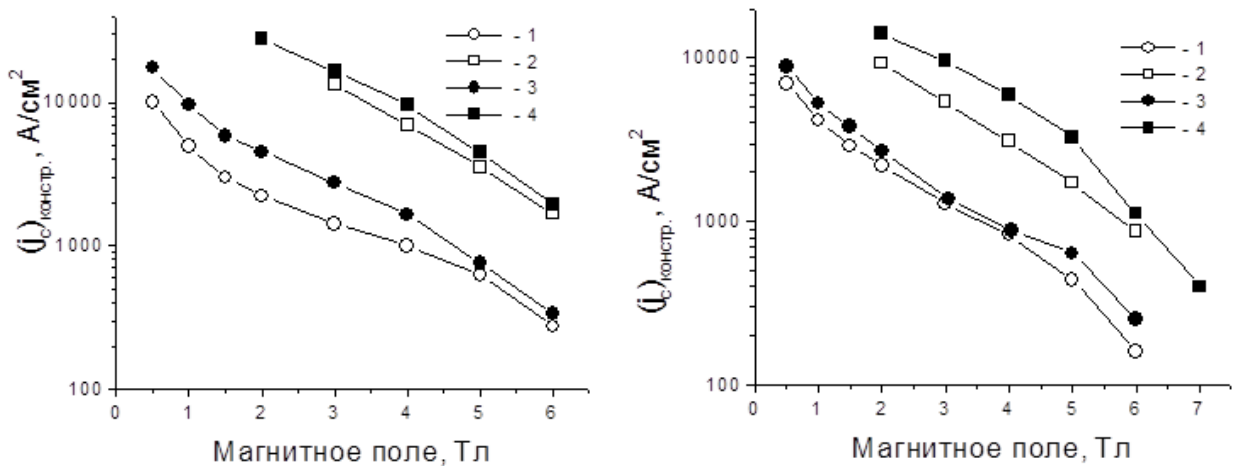


Рисунок. 4.39. Зависимости $(j_c)_{\text{констр.}}$ от H для композита Nb/Nb-50%Ti с $t_{\text{расч.}} = 57,3$ нм в х. д. (1 и 2) состоянии и после отжига (3 и 4) при $H \perp (ab)$ (1 и 3) и $H \parallel (ab)$ (2 и 4)

Рисунок. 4.40. Зависимости $(j_c)_{\text{констр.}}$ от H для композита Nb/Nb-50%Ti с $t_{\text{расч.}} = 26,8$ нм в х. д. (1 и 2) состоянии и после отжига (3 и 4) при $H \perp (ab)$ (1 и 3) и $H \parallel (ab)$ (2 и 4)

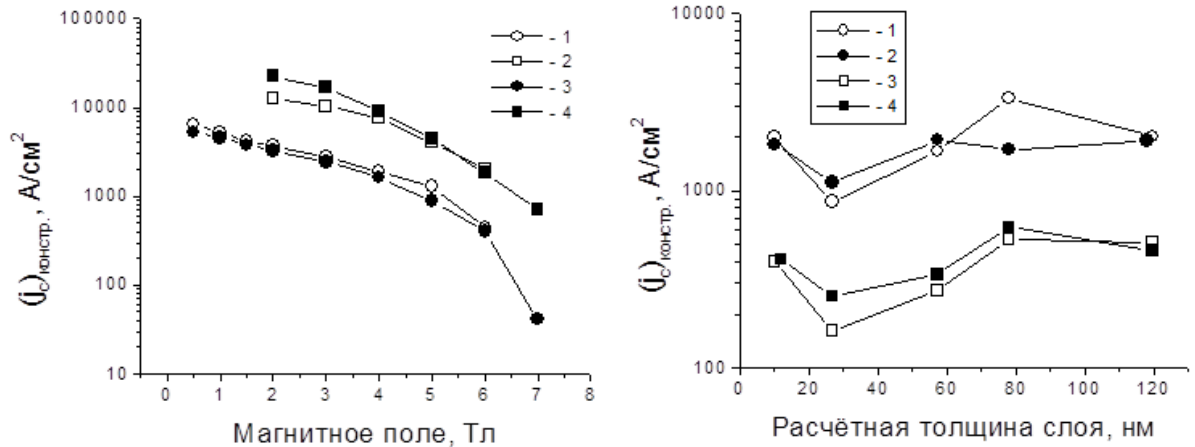


Рисунок. 4.41. Зависимости $(j_c)_{\text{констр.}}$ от H для композита Nb/Nb-50%Ti с $t_{\text{расч.}} = 10,1 \text{ нм}$ в х. д. (1 и 2) состоянии и после отжига (3 и 4) при $H \perp (ab)$ (1 и 3) и $H \parallel (ab)$ (2 и 4)

Рисунок. 4.42. Зависимости $(j_c)_{\text{констр.}}$ от $t_{\text{расч.}}$ в магнитном поле 6 Тл для композита Nb/Nb-50%Ti в х. д. (1, 3) состоянии и после отжига (2, 4) при $H \perp (ab)$ (3 и 4) и $H \parallel (ab)$ (1 и 2)

На рис. 4.42 представлены зависимости конструктивной критической плотности тока в магнитном поле 6 Тл от расчетной толщины как NbTi- так и Nb-слоев. Кривые обращают на себя внимание тем, что при толщине слоев, равной 78 нм, имеют пологий максимум и соответственно минимум, приходящийся на толщину 27 нм. Максимальные значения критической плотности тока в максимуме могли в 2–3 раза отличаться от j_c в минимуме. Это относится к зависимостям для образцов в состоянии как «после прокатки», так и «после прокатки и отжига», и также как для $H \perp (ab)$, так и $H \parallel (ab)$. Падение j_c в зависимости от $t_{\text{расч.}}$ на отрезке от 78 до 27 нм вероятней всего может быть обусловлено тем, что при уменьшении толщины NbTi-слоев все меньшее число сверхпроводящих вихрей проникает в них, так как размер вихря имеет фиксированную величину $\sim 10 \text{ нм}$ [78]. Однако это объяснение нужно принимать, понимая, что при прокатке уменьшается общая толщина ленты, для которой ведется расчет плотности тока, и тогда j_c должна оставаться хотя бы неизменной. Что касается Nb-слоев, то пока их толщина больше 10 нм, их объем не участвует в переносе транспортного тока. Вероятней всего при прокатке NbTi-слои в «ансамбле» с Nb-слоями уменьшаются по толщине настолько неравномерно, что локально могли быть значительно меньше ее расчетных значений. Такое часто наблюдается в структуре многослойных композитов и при

значительно большей средней толщине отдельных слоев. От этого уменьшается доля сверхпроводящих вихрей, проникших в объем Nb/NbTi-ленты.

Но, когда основная масса слоев достигла значения, сравнимого с размером сверхпроводящих вихрей ~ 10 нм, они стали эффективно закрепляться, по сути, на Nb-слоях, имитируя свое проникновение в их объем. То есть при достижении слоями 10-ти нанометровой толщины вихри стали пронизывать все поперечное сечение ленты и критическая плотность тока стала существенно выше, что мы и наблюдаем на зависимостях j_c от $t_{расч.}$. Однако она остается все-таки ниже своего значения в максимуме.

Все сказанное выше относится только к параллельной ориентации плоскости композита (ab) и внешнего магнитного поля H . При $H \perp (ab)$ действуют классические законы взаимодействия сверхпроводящих вихрей с дефектами структуры, отчего зависит величина критической плотности тока. Оказалось, что они приводят к аналогичному результату и это правильно. Но все значения j_c на порядок ниже, потому что в $\perp$ -геометрии нет таких эффективных «барьеров», стопорящих движение вихрей, какими являются несверхпроводящие Nb-слои.

Влияние низкотемпературного отжига на критическую плотность тока композитов уменьшалось, как с увеличением напряженности магнитного поля H , так и с уменьшением толщины слоев. Причем это наблюдалось как для параллельной, так и перпендикулярной ориентации плоскости лент и направления магнитного поля. Заметим, что для нанометровой толщины слоев влияние отжига не сказывается на плотностях при всех H , как при поле H перпендикулярном, так и параллельном (ab).

Незначительное влияние отжига на критическую плотность тока многослойной ленты можно объяснить именно тем, что она многослойная, потому что расчетные толщины слоев, равные 120 и менее нанометров, сравнимы с размером сверхпроводящего вихря, который, как мы уже отмечали выше, имеет величину порядка 10 нм. То есть, при параллельной ориентации магнитного поля и плоскости ленты даже при максимально возможной толщине (Nb–Ti)-слоев их может расположиться не более одного десятка. Это говорит о том, что уже после

холодной деформации вихри заняли весь объем сверхпроводника, а новым вихрям, которые могли бы закрепиться на образовавшихся после отжига частицах α -фазы, просто нет места. Поэтому, отжиг практически не сказывался на j_c , что мы и видим на рис. 4.42. Лишь в минимуме, можно сказать, что отжиг повышал критический ток слоистого композита.

И, наконец, о самом отжиге – 400°C , 3 ч. Выбранный режим представляется не оптимальным, по сравнению с применяемым в промышленности для многожильных кабелей и лент отжигом – $280\text{--}320^\circ\text{C}$ в течение 300–350 часов. В результате в жилах NbTi-сплава выпадают мелкодисперсные частицы α -фазы размером порядка размера сверхпроводящего вихря. Увеличение температуры отжига даже на 100 градусов приводил к значительному увеличению размера α -частиц и, поэтому к уменьшению эффективности закрепления вихрей и, как результат – падению критической плотности тока.

Характеристикой, подтверждающей закрепление сверхпроводящих вихрей на протяжённых плоских дефектах, какими являлись Nb-слои, была анизотропия критической плотности тока j_c : отношение $j_{cl}/j_{c\perp}$. Анизотропию вычисляли для магнитного поля 6 Тл (рис. 4.43) [79].

Наибольшая величина $j_{cl}/j_{c\perp} = 6,3$ наблюдалась в образцах с толщиной слоев 80 нм. Однако сам максимум – достаточно размыт. Кроме того, можно отметить, что в состоянии после отжига при 400°C анизотропия во всем интервале толщин оказывается ниже.

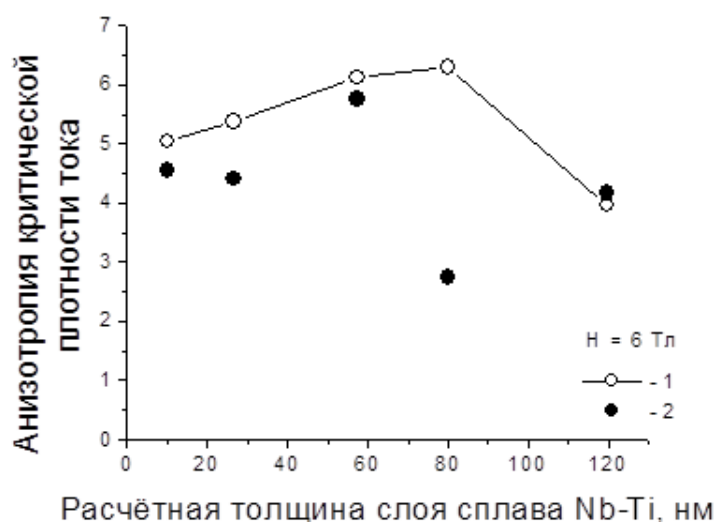
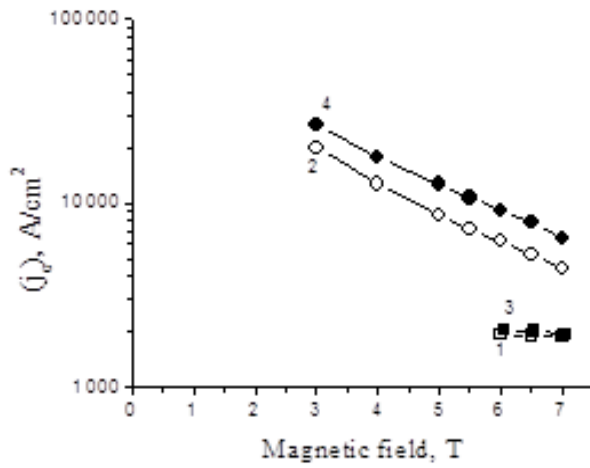


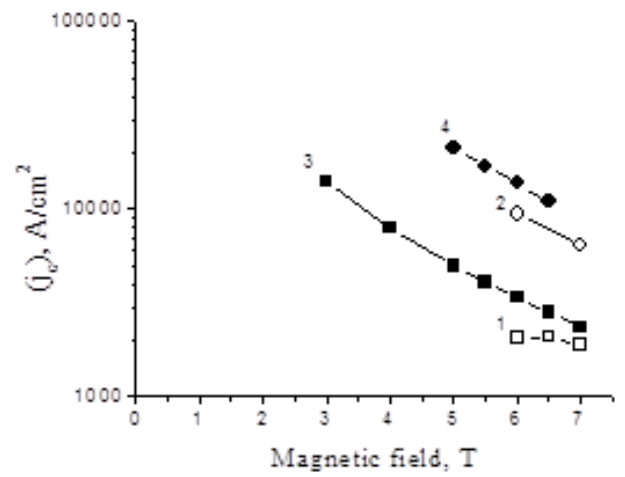
Рисунок. 4.43. Зависимость анизотропии от расчётной толщины слоя сплава Nb–50 масс.%Ti для лент в холоднодеформированном состоянии (1) и после отжига (2)

4.5.2. Сверхпроводящие свойства композитов Nb/Nb–31%Ti

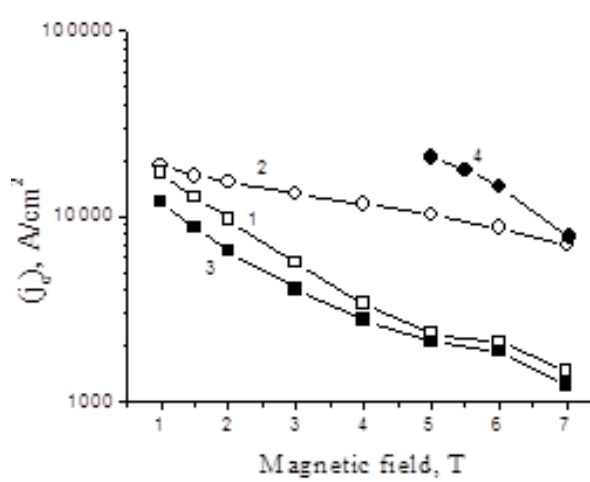
Измерения критического тока проводились на композитных образцах после деформации и после деформации и отжига при 360°C в течение 3 ч (рис. 4.44) [71,51].



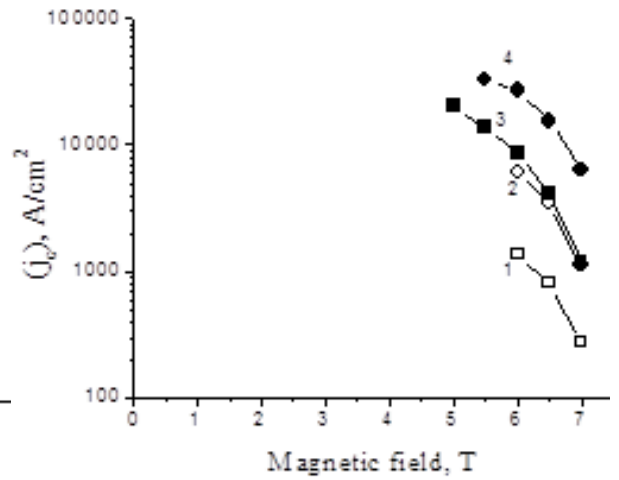
a



б



в



г

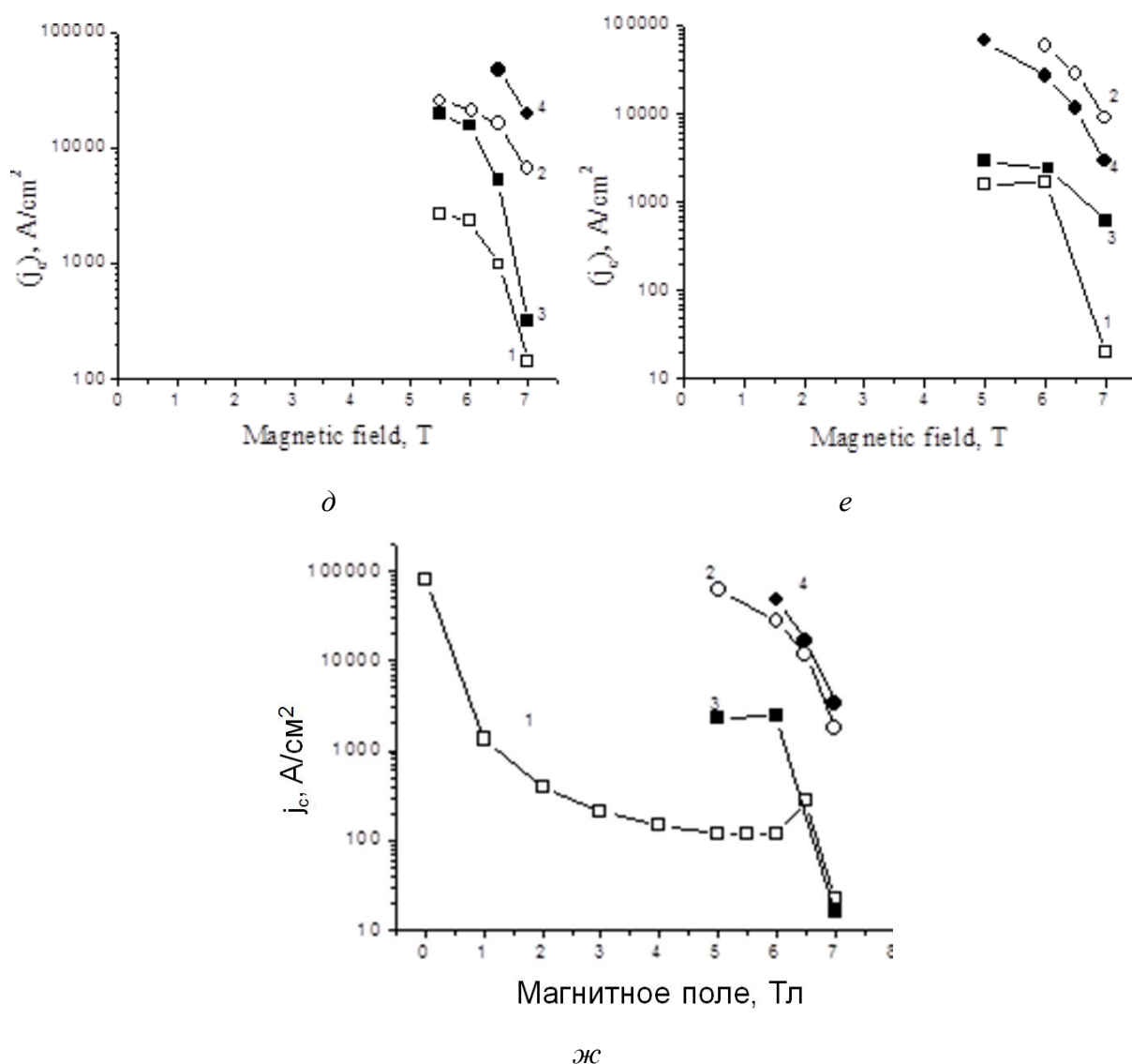


Рисунок. 4.44. Конструктивная критическая плотность тока j_c в зависимости от внешнего магнитного поля для композитов Nb/Nb–31%Ti с толщиной слоев 148 (а), 97 (б), 70 (в), 33 (г), 12 (д), 6 (е) и 3 нм (ж): 1 и 3 – при $H \perp$ (аб), 2 и 4 – при $H \parallel$ (аб); 1 и 2 – после прокатки, 3 и 4 – после прокатки и отжига.

Нужно отметить, что, в сравнение с композитом из сплава Nb–50%Ti, влияние низкотемпературного отжига выражено в значительно большей степени. Это неслучайно, так как сплав с 31% титана расположен на диаграмме состояния Nb–Ti (см. рис. 4.1) непосредственно в 2-х фазной области $\alpha + \beta$. Поэтому отжиг в большей степени сказывался на распаде β -твердого раствора и влиянии на критическую плотность тока. Из приведенных данных видно, что при параллельной ориентации магнитного поля и плоскости прокатки она во всех случаях значительно выше, чем при перпендикулярной ориентации.

Более информативными для анализа являются зависимости j_c при фиксированной напряженности магнитного поля 6 Тл от толщины слоя сплава Nb–31%Ti (рис. 4.44). В параллельном магнитном поле $H \parallel (ab)$, как для образцов «после прокатки», так и «после прокатки и отжига», наблюдался рост критической плотности тока с уменьшением толщины сверхпроводящих слоев. Уровень значений $(j_c)_{\text{констр.}} = (6-7) \times 10^4$ А/см² в магнитном поле 5–6 Тл.

При $H \perp (ab)$ критическая плотность тока при уменьшении толщины слоев до 6 нм оставалась неизменной на уровне $\sim 2 \times 10^3$ А/см² и только при толщине слоя 3 нм резко падала до 118 А/см². Более сложная зависимость j_c от толщины слоя у отожженных образцов – до толщины слоя 12 нм она росла до значения $(1,5-2,1) \times 10^4$ А/см², но потом падала до уровня деформированных образцов. Скорее всего, что уменьшение толщины слоев до величины, сравнимой с размером сверхпроводящего вихря является симптоматическим фактором, который определяет величину критической плотности тока.

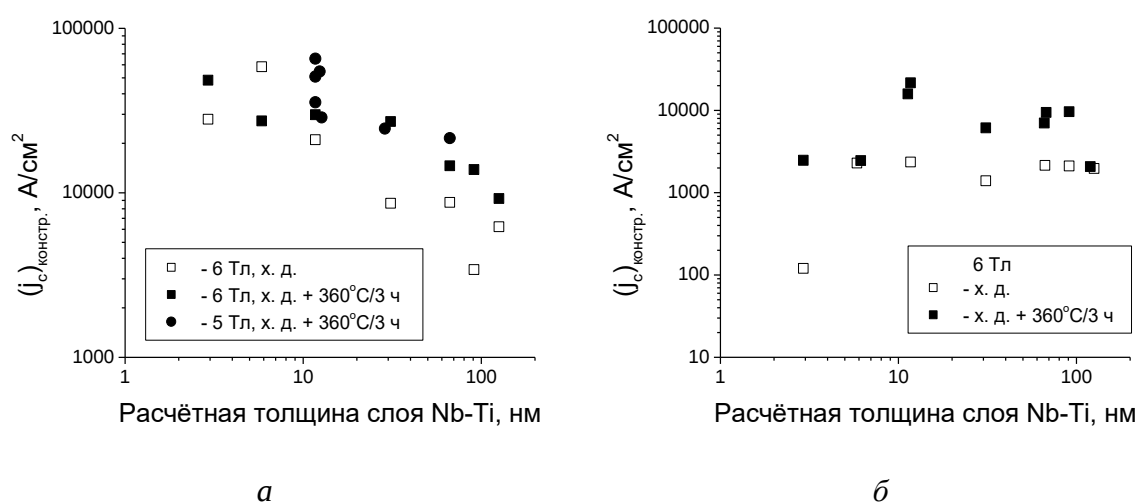


Рисунок. 4.45. Зависимости конструктивной критической плотности тока от расчётной толщины слоя сплава Nb–31%Ti при параллельной (а) и перпендикулярной (б) ориентации плоскости прокатки ленты и направления магнитного поля

В композитных образцах после деформации прокаткой в параллельном поле (см. рис. 4.45, а) плотность критического тока растет от 4×10^3 при толщине слоев 148 нм до 6×10^4 А/см² при толщине слоев 6 нм. Таким образом, при уменьшении толщины слоев в 12 раз критическая плотность тока увеличивается в 15 раз.

О влиянии ориентации внешнего магнитного поля на критическую плотность тока j_c и, следовательно, на эффективность пиннинга сверхпроводящих вихрей лучше судить по анизотропии j_c как отношения измеренных значений j_c в параллельном внешнем поле к величине j_c в перпендикулярном поле. Анизотропия критической плотности тока, равная отношению $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$, в зависимости от $t_{\text{расч.}}$ представлена на рис. 4.46.

Видно, что при уменьшении толщины слоёв анизотропия увеличивается от 3,2–4,5 для лент с $t_{\text{расч.}} = 126,8$ нм до 11,2–19,7 для лент, прокатанных до толщины 0,15 мм и отожжённых при 360°C. Наибольшего значения, равного 235, анизотропия достигала в лентах после прокатки до толщины 75 мкм соответствующей расчетной толщине слоев ~3 нм, для которой характерно резкое падение критической плотности тока до 100 А/см² при $H \perp (ab)$. Высокие значения анизотропии $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$ свидетельствуют о сильном закреплении сверхпроводящих вихрей на границах «сверхпроводник-несверхпроводник» при $H \parallel (ab)$, создаваемых в многослойной ленте наноразмерными слоями ниобия, несверхпроводящими уже в очень малых магнитных полях, меньших 1 Тл. Таким образом, они как центры пиннинга, способствуют увеличению критической плотности тока только при параллельной ориентации $H \parallel (ab)$ и не оказывают влияния на j_c в магнитном поле, перпендикулярном слоям композита.

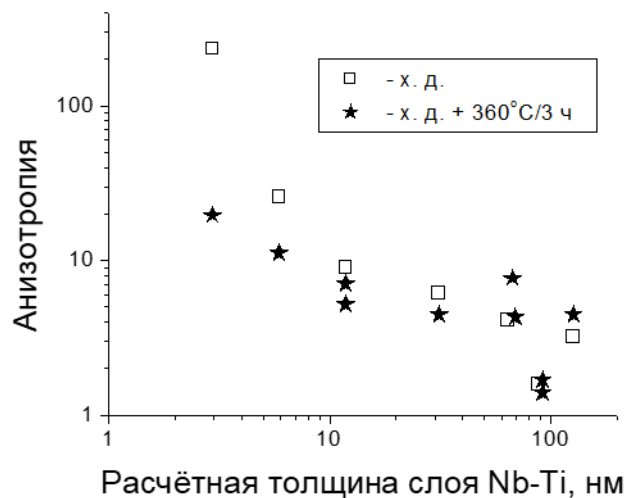


Рисунок. 4.46. Анизотропия критической плотности тока в композите со сплавом Nb–31%Ti как отношения значений j_c , измеренных в параллельно и перпендикулярно приложенном внешнем поле 6 Тл относительно плоскости композита.

Максимальная анизотропия критической плотности тока у деформированных образцов достигала 235 при толщине слоев 3 нм. Однако связано это уже со снижением j_c в перпендикулярном поле, а не его ростом в параллельном.

Экспериментальные данные, полученные для образцов «после прокатки и отжига», свидетельствуют о том, что распад β -твердого раствора в сплаве ниобия с 31 вес.% Ti имел место. В слоях толщиной от 148 до 12 нм α -фаза создает дополнительные центры закрепления сверхпроводящих вихрей, что повышает критическую плотность тока, как в параллельном, так и в перпендикулярном магнитном поле.

Основываясь на вышеизложенных результатах, можно сделать вывод, что оптимальной с точки зрения пиннинга и критической плотности тока в сплаве Nb–31 вес. % Ti является толщина слоев от 6 до 12 нм. Критическая плотность тока в сплаве стала больше в полтора раза в зависимости от его структурного состояния. Этот эффект может быть использован при создании технических сверхпроводников для изготовления обмоток как лабораторных соленоидов, так и сверхпроводящих магнитных систем.

Можно отметить, что и критическая температура в зависимости от состава сплава достигает максимальная значение 9,78 К тоже при 31–32 вес.% титана (см. рис. 4.7).

Оценим истинную критическую плотность тока, т. е. плотность тока в сверхпроводящих слоях сплава композита Nb/Nb–31%Ti. Для этого рассчитаем коэффициент заполнения (КЗ) композита сверхпроводящим сплавом. С уменьшением толщины слоев в многослойной ленте со сплавом Nb–31%Ti КЗ увеличивался от 0,47 до 0,55 соответственно для лент 1-го и 5-го вариантов (см. табл. 4.2). Критическая плотность тока в сверхпроводящих слоях толщиной 11,8 нм равнялась $1,18 \times 10^5$ А/см² в магнитном поле 5 Тл.

4.6. Выводы по главе

1. Для слоистого композита Nb/Nb50Ti с наноразмерными толщинами слоев ниобия и сплава, как и для композита Cu/Nb, увеличение твердости и предела текучести $\sigma_{0,2}$ при прокатке хорошо описывалось зависимостью Холла-Петча, в

которой размер зерна заменён на толщину слоёв. Толщина слоев в композите изменялась в пределах от ~150 до ~10 нм.

Благоприятная взаимная кристаллографическая ориентация слоев наноразмерной толщины в многослойных композитах облегчала передачу скольжения от слоя к слою и была ответственна за уменьшение скорости роста твердости композита с уменьшением толщины слоев.

2. В слоистом композите Nb/Nb31Ti изменение предела текучести $\sigma_{0,2}$ и предела прочности σ_b лишь приближенно описывались соотношением Холла-Петча. Заметные отклонения от «Холла-Петча» объяснялись аллотропическим превращением титана и, как следствие выпадением дисперсных частиц α -фазы. Замечено, что с увеличением величины деформации, при которой фиксируется напряжение σ , параметр σ_0 в выражении Холла-Петча повышался, а константа K понижалась. Когда же межслойные границы проходили между двумя фазами с ОЦК- решеткой, константа K оставалась постоянной во всем исследуемом диапазоне толщины слоев.

3. Исследовано изменение критической плотности тока слоистых композитов со слоями ниобия и сплавов ниобия с 50 и 31вес.% титана в зависимости от толщины слоев при параллельной $H \parallel (ab)$ и перпендикулярной ориентации $H \perp (ab)$ плоскости слоев и направления внешнего магнитного поля. На примере многослойной композитной ленты, содержащей наноразмерные слои сверхпроводящего сплава Nb–31 вес.%Ti и слои несверхпроводящего в полях выше 1 Тл ниобия, показано, что при $H \parallel (ab)$ создаются условия для закрепления сверхпроводящих вихрей, позволяющие увеличить критическую плотность тока на 1–2 порядка. Оптимальный диапазон толщины сверхпроводящих слоев был 6–12 нм и коррелировал с размером сверхпроводящих вихрей.

4. Более того, зависимость критической плотности тока от толщины слоев в композите подчинялась соотношению Холла-Петча, из чего можно сделать вывод о его универсальной применимости к свойствам, зависящим от структурного состояния исследуемого объекта.

Глава 5. Структурно-фазовое состояние и механические свойства слоистых композитов Ti/Al

В главе исследуются Ti/Al-композиты, полученные диффузионной сваркой (композиты 1-й серии) или пакетной прокаткой (композиты 2-й серии) многослойных пакетов, собранных из чередующихся фольг титана и сплава Al–Si. Завершающей стадией получения композитов была термическая обработка в вакууме при 850°C сначала в течение 5 и затем 10 ч.

Предполагалось, что многослойная структура таких композитных материалов должна состоять из чередующихся вязко-пластичных слоев твердого раствора алюминия в титане и слоев из упрочняющих интерметаллических соединений титана с алюминием, образовавшихся в результате взаимной диффузии между титаном и сплавом Al–Si.

В первых двух видах композита константа K из соотношения Холла-Петча зависит не только от типов решетки компонентов, но и от текстурного состояния слоев компонентов в композите.

В случае слоистого композита Ti/Al константа K зависит от разности прочностей фаз вязко-пластичного твердого раствора алюминия в титане и упрочняющей композит фазы – интерметаллической прослойки. Поэтому мы выбрали систему с интерметаллидной составляющей, которая в данном диапазоне не деформируется вообще, является прочной фазой, поэтому и K является здесь наибольшей.

5.1. Особенности микроструктуры и химического состава образцов, полученных диффузионной сваркой фольг Ti и Al

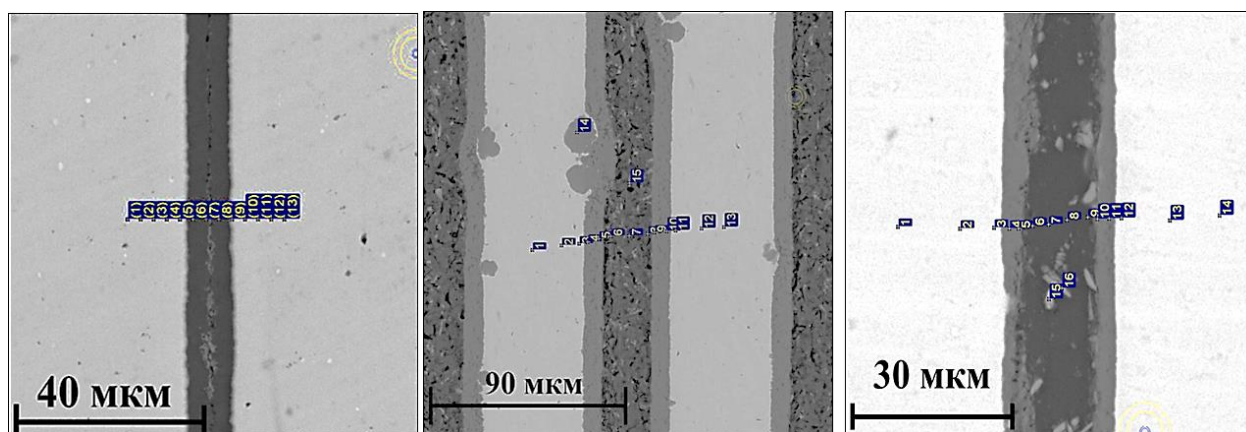
Композиты 1-й серии получали диффузионной сваркой (ДС) пакетов, составленных из Ti- и (Al–Si)-фольг. Сначала сварка осуществлялась при температуре, не превышавшей точку плавления алюминия. Это делалось для обеспечения диффузионных контактов между слоями, но больше для «связывания» части алюминия в соединение $TiAl_3$. Идеальный случай, если весь алюминий истрачен на образование $TiAl_3$. На 2-м этапе диффузионной сварки температура поднималась до 1050°C для образования упрочняющих интерметаллических соединений Ti и Al с более высокими температурами плавления. Пакеты

отличались отношением t_{Ti}/t_{Al} , где t_{Ti} и t_{Al} – толщина Ti- и (Al–Si)-фолы соответственно. Выбраны три значения t_{Ti}/t_{Al} : 5,0–5,5; 2,5–3,0 и 1,25–1,67. Согласно диаграмме Ti–Al приведенные отношения должны были соответствовать области твердого раствора Al в титане Ti_{ss} , двухфазной области $Ti_{ss} + Ti_3Al$ и двухфазной области $Ti_3Al + TiAl$, если алюминий будет израсходован полностью. Тогда при t_{Ti} , равной 50 мкм, толщина Al-фолы t_{Al} должна находиться в пределах 10–9, 20–16,5 и 40–30 мкм соответственно.

Приготовление композитов описано во 2-й главе (см. раздел 2.2.5).

5.1.1. Структурно-фазовое состояние и термическая стабильность структуры композитов после диффузионной сварки

На рис. 5.1. представлены структуры и концентрационные профили поперечных сечений Ti/Al-композитов после ДС при низкой температуре 510°C в течение 5 ч под давлением 1,6 МПа. Пакеты собирались из Ti-фолы толщиной 50 мкм и фолы сплава Al–2 масс. % Si различной толщины: 20, 30 и 40 мкм для t_{Ti}/t_{Al} , равных 2,50; 1,67 и 1,25 соответственно.



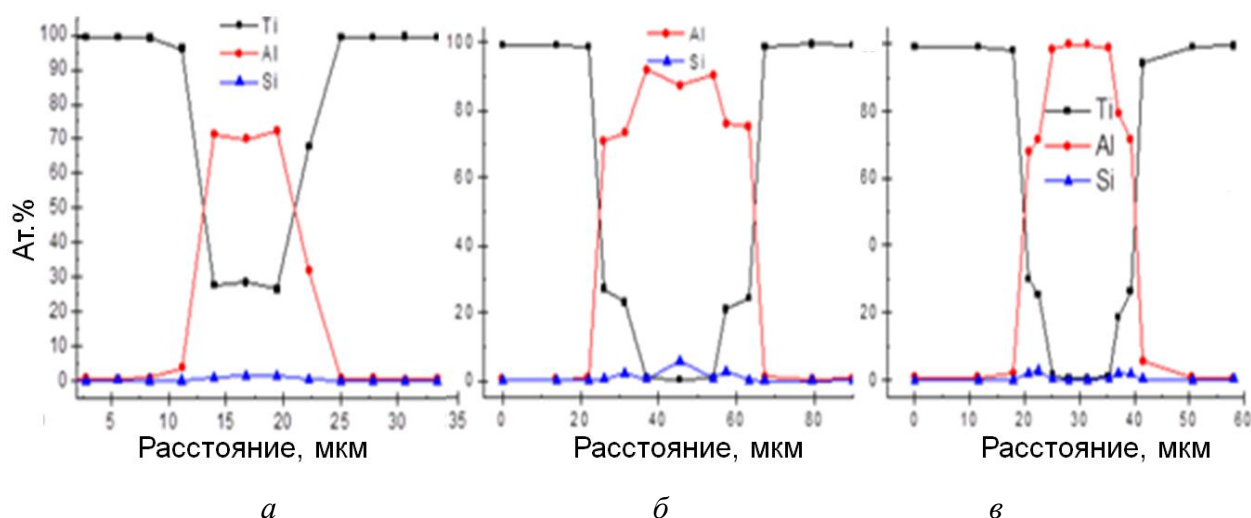


Рисунок.5.1. Микроструктура и концентрационные профили композитов после ДС при 510°C и давлении 1,6 МПа в течение 5 ч: $t_{Ti}/t_{Al} = 2,50$ (а); 1,67 (б) и 1,25 (в)

Уже в процессе низкотемпературной сварки на границе между титаном и сплавом Al–Si наблюдалось образование интерметаллического соединения $TiAl_3$. При отношении $t_{Ti}/t_{Al} = 2,50$ сплав израсходовался полностью, образовав слой толщиной 9 мкм из соединения $TiAl_3$ с небольшим, ~1 ат.%, содержанием кремния. На концентрационных кривых этому соответствует плато с ~25 ат.%Al и едва заметное увеличение концентрации кремния. В композитах с меньшими отношениями t_{Ti}/t_{Al} [или с большими толщинами исходных фольг (Al–Si)-сплава] после сварки на месте фольг (Al–Si)-сплава наблюдались 2-фазные области, состоящие из трёх прослоек, различающихся по цвету и по толщине:

Отношение t_{Ti}/t_{Al}	2,5	1,67	1,25
Толщина (Al–Si)-фольги, мкм	20	30	40
Толщина всей 2-фазной области, мкм	9	39	35
Толщина прослоек $TiAl_3$, мкм	9	8,5	5

Средние прослойки 2-фазных областей – это неиспользованный сплав (Al–Si). Они – темного цвета, имеют светло-серые вкрапления. Две крайние прослойки серого цвета по составу соответствуют интерметаллиду $TiAl_3$, содержащему до 5 ат.% кремния (см. рис. 5.1,б).

Проведенный эксперимент показал, что взаимная диффузия в диффузионных парах Ti–Al с ограниченным источником алюминия начинается происходить достаточно активно от температур ниже точки плавления алюминия. В композите

с толщиной фольги из сплава (Al–Si), равной 20 мкм, в процессе ДС при 510°С после 5 ч сплав полностью расходовался на образование соединения TiAl_3 . Толщина слоя соединения равнялась ~9 мкм, что достаточно близко к толщине (Al–Si)-фольги, из которой собирался пакет. В композитах из (Al–Si)-фольг толщиной 20 и 30 мкм диффузионные зоны состояли из наружных прослоек соединения TiAl_3 и слоя неиспользованного (Al–Si)-сплава посередине.

Все композиты после низкотемпературной сварки подвергались ДС при 1050°С сначала в течение 15 мин без давления и затем в течение 15 мин под давлением 10 МПа (рис. 5.2).

Структура композитов состояла из чередующихся слоев светлого контраста и не однофазных по световому контрасту диффузионных зон. После высокотемпературной диффузионной сварки в структуре композита, полученного из пакета с фольгами сплава Al–Si толщиной 20 мкм, слои, наследовавшие Ti-фольги, содержали 10 ат.% Al (см. рис. 5.2,а).

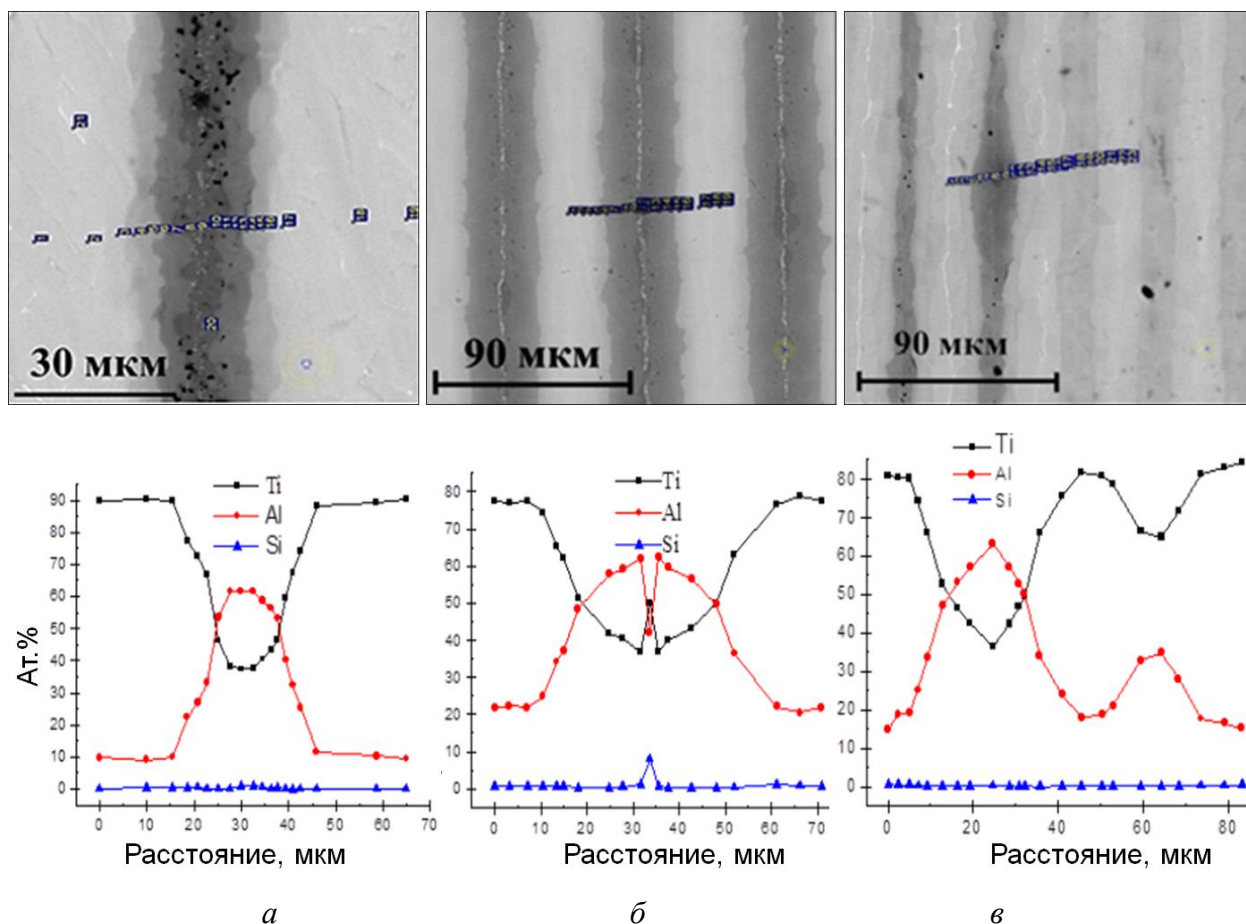


Рисунок.5.2. Микроструктура и концентрационные профили композитов после второй ДС при 1050°C, 15 мин без давления + 15 мин при 10 МПа:

$$t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 2,50 (a); 1,67 (б) \text{ и } 1,25 (в)$$

А на месте алюминиевого слоя образовался слой, разросшийся до 25 мкм и состоящий, как минимум, из трех интерметаллических соединений титана с алюминием: Ti_3Al – прослойки светло-серого контраста на границах с твердым раствором Al в $\alpha\text{-Ti}$, TiAl_2 – середина диффузионной области наиболее темная по контрасту с ~60 ат.%Al и прослойки TiAl , расположенные между Ti_3Al и TiAl_2 . В соединениях TiAl и TiAl_2 обнаружены мелкие «включения» черного цвета, которые можно было бы принять за остатки соединения титана с максимальным содержанием алюминия TiAl_3 . Однако с учетом наших последующих микроструктурных данных темные включения следует отнести к порам Киркендала.

Композит с отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 1,67$ имел регулярную структуру из чередующихся слоев светлого и серого контрастов одинаковой толщины ~30 мкм. Светлые слои содержали алюминий в количестве от 20–22 в середине до ~32 ат.% вблизи слоя серого цвета. Это соответствовало соединению Ti_3Al . В сером слое концентрация алюминия изменялась от 48 до 60 ат.%. Таким образом, согласно диаграмме состояний Ti–Al на отрезке 38 мкм и в интервале концентраций от 20 до 60 ат.%Al фазовый состав композита изменялся в последовательности: $[(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al}] \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} \rightarrow [\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}] \rightarrow \text{TiAl}$. В центре серого слоя отмечена тонкая светлая полоска с аномально высокой, ~9 ат.%, концентрацией Si, не принимавшего участия во взаимной диффузии между слоями.

Композит с $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 1,25$ проявлял несколько другое изменение структуры. Если в левой части рисунка (см. рис. 5.2, в) последовательность фазовых областей полностью совпадала с композитом, у которого отношение $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$ равнялось 1,67, то в правой части рисунка наблюдались две фазы в последовательности: $(\alpha\text{-Ti}) \rightarrow [(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al}] \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al}$.

Таким образом, по данным локального рентгеновского спектрального анализа композит имел структуру из чередующихся слоев соединений Ti_3Al и TiAl ,

то есть хрупких по природе фаз. Однако слой Ti_3Al на самом деле представлял собой смесь интерметаллида и твердого раствора Al в α -титане, который, обладая вязко-пластичными свойствами, предотвращал композит от хрупкого разрушения при комнатной температуре.

Для исследования термической стабильности полученных слоистых структур все композиты подвергались термической обработке в вакууме при температуре 850°C в течение 5 и 10 часов. Структуры поперечного сечения и концентрационные профили композитов после 5 ч отжига показаны на рис. 5.3.

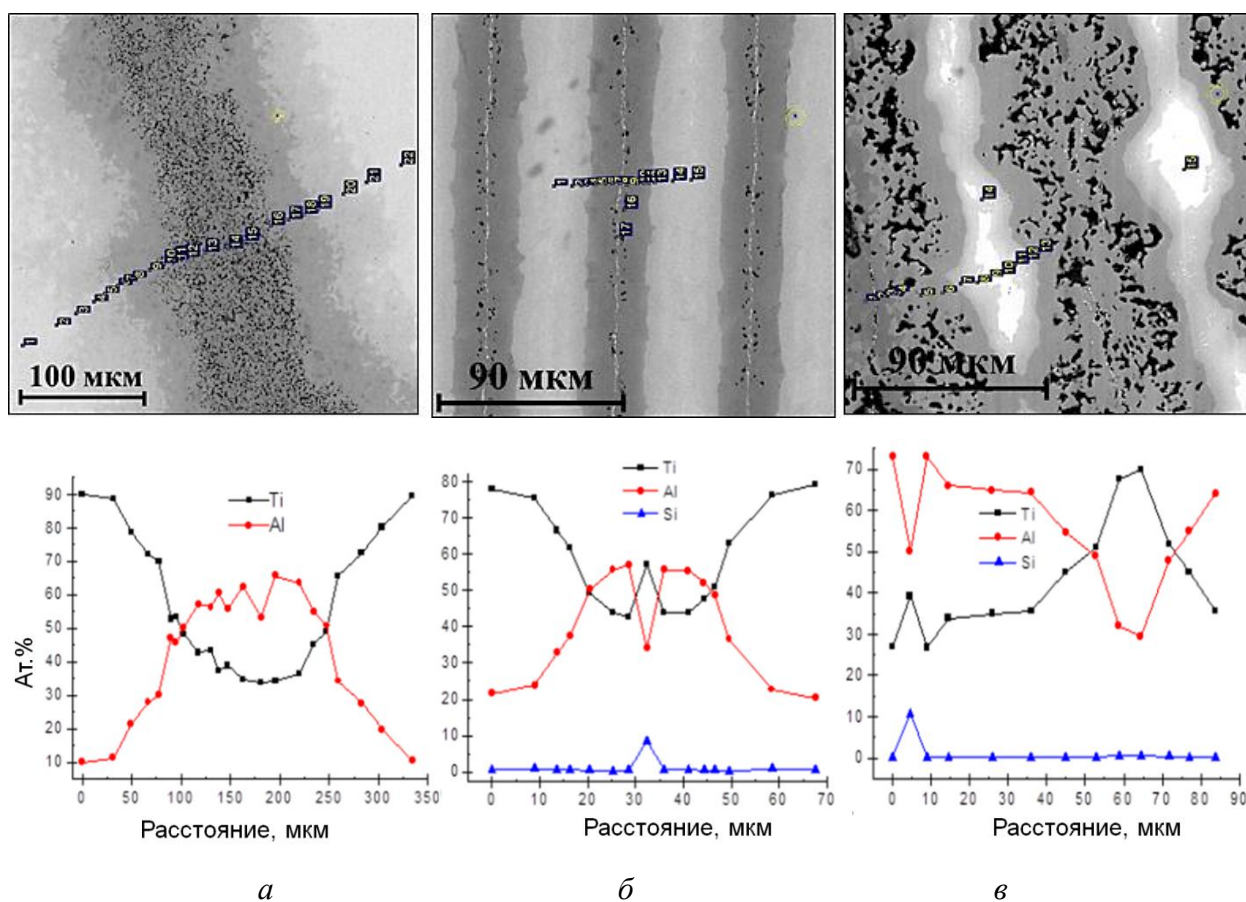


Рисунок. 5.3. Микроструктура и концентрационные профили композитов после дополнительного 5-ти часового отжига при 850°C : $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 2,50$ (*a*); 1,67 (*б*) и 1,25 (*в*)

Слоистая структура композита с отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 1,67$ внешне не изменилась. Но, если до отжига концентрация алюминия в сером слое изменялась от 48 до 60 ат.%, захватывая три области диаграммы Ti–Al (см. рис. 5.4), то после отжига интервал концентраций уменьшился до области

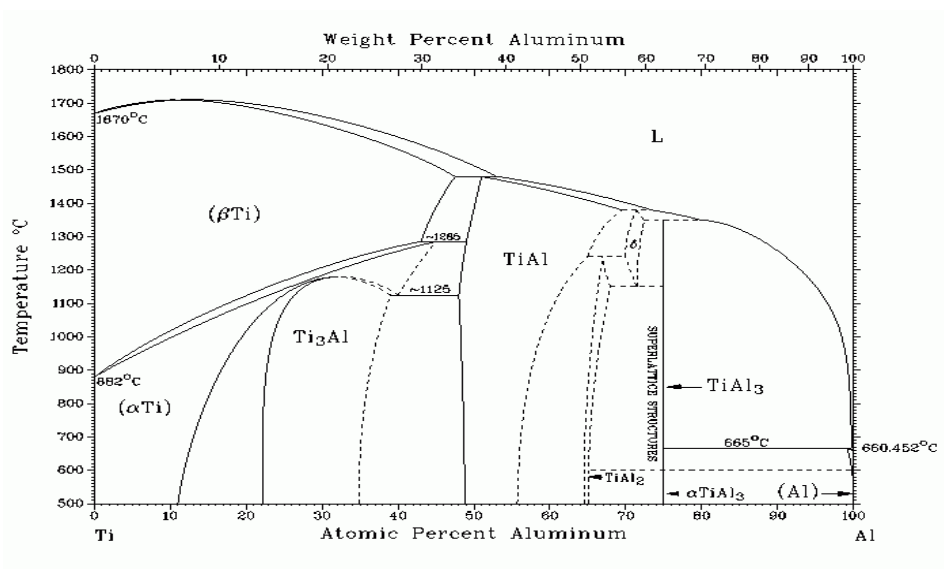


Рисунок. 5.4. Диаграмма состояний Ti–Al существования только одного интерметаллического соединения TiAl с 50–55 ат.%Al.

Но фазовый состав слоя не изменился. Остался прежним и набор фаз [(α -Ti) и Ti_3Al] в светлых слоях, мало изменились концентрации алюминия в середине и вблизи границы со слоем TiAl.

Зато композиты с отношениями $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$ 2,50 и 1,25 претерпели внешние изменения, связанные с появлением большого количества темных включений, которые ассоциируются с порами Киркендала. При практически одинаковых масштабах структуры размер пор в композите с минимальным отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$ был значительно больше, чем в композите с отношением, равным 2,50. Но фазовые составы обоих композитов остались без изменения. В композите с $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 2,50, имеем: (α -Ti) с ~10 ат.%Al, Ti_3Al (21–30 ат.%Al), TiAl (47–53 ат.%Al) и TiAl_2 (58–68 ат.%Al). Композит с минимальным отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$ отличается от двух первых композитов:

- во-первых, присутствием фазы с наибольшим содержанием алюминия TiAl_3 – точки анализа с ~75 ат.%Al (рис. 5.3,в) и,
- во-вторых, очень малым количеством светлой фазы, идентифицируемой как твердый раствор алюминия в α -титане.

Теперь рассмотрим структуру композитов после 10-часового отжига при 1050°C (рис. 5.5).

Наблюдая эволюцию микроструктур и концентрационные зависимости, можно констатировать, что структуры композитов стали соответствовать тому, какими они должны быть при 850°C. Наиболее стабильной представляется структура композита с отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 1,67. На протяжении последних трех вариантов приготовления и последующих термических обработок структура этого композита практически не менялась. Фазовый состав не простирался далее области существования соединения TiAl . После 10-часового отжига его элементный состав стабилизировался в интервале концентраций 35–40 ат. % Al, что укладывалось в 2-фазную область $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ (см. диаграмму Ti-Al , рис. 5.4). Второй интервал концентраций (см. рис. 5.5, б), 14–25 ат. % алюминия, попадал в фазовую область $(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al}$.

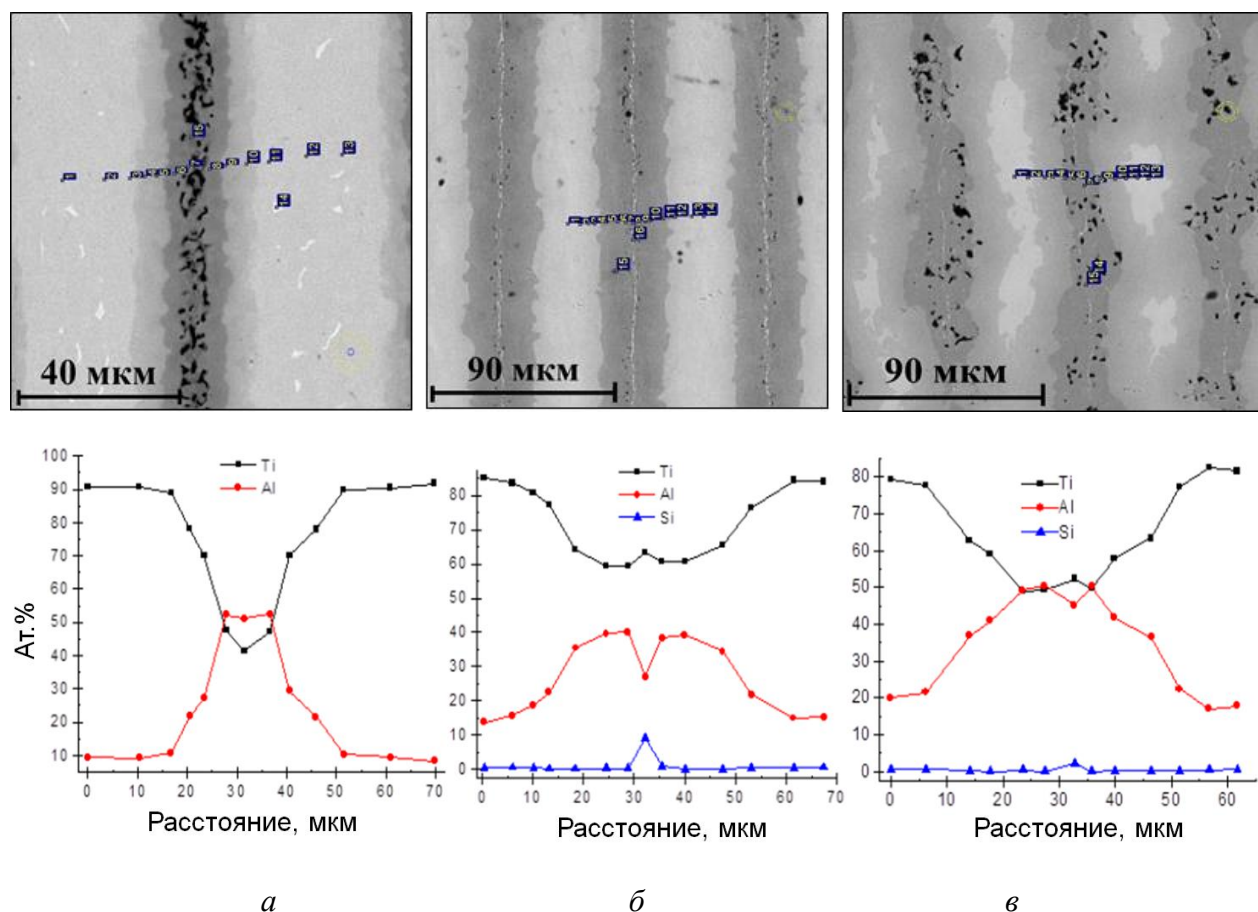


Рисунок.5.5. Микроструктура и концентрационные профили композитов после 10 часового отжига при 850°C: $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 2,50$ (а); 1,67 (б) и 1,25 (в)

Структура композита с толщиной фольги (Al-Si), равной 20 мкм, стабилизировалась с диффузионным слоем из соединений Ti_3Al (две прослойки толщиной по 7,5 мкм) и TiAl (внутренняя прослойка – 15 мкм). Внутри TiAl -

прослойки сохранились коагулировавшие поры от предыдущей термообработки. Положительным результатом оказалось присутствие в композите слоев толщиной ~ 30 мкм с алюминием, не превышающем 10 ат.%, соответствующих 2-х фазной области $(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al}$. Присутствие α -фазы в композите сохраняет его способность разрушаться нехрупким образом.

Более стабилизированной, по сравнению с предшествующим отжигом, выглядела структура композита с $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 1,25 – и потому, что пор Киркендала в его диффузионном слое стало, по сравнению с предыдущим отжигом, значительно меньше. Такая динамика их наводит на мысль, что при продолжении подобной процедуры смогут захлопнуться все поры. Положительным результатом оказалось и то, что не уменьшилось число островковых областей светлого контраста, по сравнению со структурой после отжига при 850°C в течение 5 ч. Таким образом, в окончательном варианте в композите с самым малым отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$ образовался набор из 3-х фазовых областей диаграммы Ti–Al: 15–20 ат.%Al – $[(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al}]$, 36–41 ат.%Al – $[\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}]$ и ~ 50 ат.%Al – $[\text{TiAl}]$.

5.1.2. Результаты механических испытаний

Прочность на изгиб. Результаты испытания на прочность при 3-х точечном изгибе сведены в таблице 5.1 и рис. Образцы вырезали вдоль направления прокатки фольг. Нагрузка прикладывалась перпендикулярно плоскости слоев. Испытания проводились при комнатной температуре и при 750°C . Самая большая прочность при 20°C 1236 ± 28 МПа получена для композита с отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 2,50. У двух других композитов прочность падала больше, чем в 2 раза – 530 ± 33 и 534 ± 30 МПа.

В композите с большим отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$ и, значит, самым малым содержанием алюминия среди исследуемых композитов, вязко-пластичные слои, бывшие Ti-фольгами, в отличие от двух других композитов, являются твердым раствором Al в Ti с не более чем 10 ат.%Al (см. рис. 5.5, а). Такой твердый раствор обладает высокой прочностью при комнатной температуре. Однако прочность «чисто» твердых растворов в системе Ti–Al, то есть без примеси упрочняющей фазы (здесь это Ti_3Al), сильно падает уже при умеренных температурах. В составе

композитной структуры это привело к высокой прочности, 1236 ± 28 МПа, при комнатной, и достаточно высокой прочности, 715 ± 6 МПа, при 750°C . Отражает результат то, что интерметаллические фазы с хрупким характером разрушения в составе композита возобладали над твердым раствором и привели к его хрупкому разрушению при комнатной температуре.

При температуре испытания 750°C композит имел хрупко-вязкий характер разрушения.

Таблица 5.1. Результаты механических испытаний композитных образцов 1-й серии

$t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$	$T_{\text{исп.}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{В}}, \text{МПа}$	$(\sigma_{\text{В}})_{\text{ср.}}, \text{МПа}$	Характер разрушения
2,50	20	1227	1236 ± 28	Хрупкий
		1278		Хрупкий
		1203		Хрупкий
	750	708	715 ± 6	Хрупко-пластичный
		714		Хрупко-пластичный
		725		Хрупко-пластичный
1,67	20	470	534 ± 43	Хрупкий
		549		Хрупкий
		583		Хрупкий
	750	993	1086 ± 62	Хрупко-пластичный
		1102		Хрупко-пластичный
		1162		Пластичный
1,25	20	579	530 ± 33	Хрупкий
		496		Хрупкий
		515		Хрупкий
	750	1300	1208 ± 57	Хрупко-пластичный
		1131		Хрупко-пластичный
		1205		Хрупко-пластичный

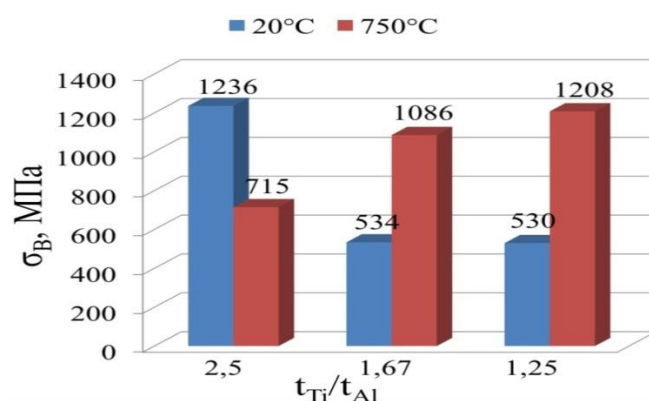


Рисунок. 5.6. Средние значения кратковременной прочности композитов при 20 и 750°C в зависимости от отношения t_{Ti}/t_{Al}

Композиты с отношениями t_{Ti}/t_{Al} , равными 1,67 и 1,25 напротив обладали высокой прочностью при 750°C – 1086 ± 62 и 1208 ± 57 МПа соответственно – и хрупко-вязкими характерами разрушений и невысокой прочностью – 530–535 МПа и, к тому же, хрупкими характерами разрушений в нормальных условиях. Такие свойства были обусловлены их структурами, составленными из вязко-пластичных слоев с фазовыми составами $[(\alpha-Ti) + Ti_3Al]$ и упрочняющих слоев с фазовыми составами $[Ti_3Al + TiAl]$.

Ползучесть. Достаточно высокие значения кратковременной прочности композитов дали повод надеяться на низкую скорость деформации ползучести по сравнению с другими жаропрочными сплавами того же температурного диапазона применения. В связи с этим, на композитных образцах с наибольшим пределом прочности (композит с $t_{Ti}/t_{Al} = 1,25$) были проведены испытания на ползучесть при 700°C.

Для испытаний на ползучесть использовалась приемлемая к исследуемым образцам схема трехточечного изгиба. Принимая во внимание условия и ограничения этой схемы [80], и пользуясь нетрадиционными приемами обработки экспериментальных данных [54, 55], можно получать – в качестве предварительных – результаты испытаний на ползучесть для сравнительного анализа характеристик разрабатываемых материалов в относительно короткие сроки. Такие испытания представляются особенно удобными в условиях начальной стадии исследовательской работы.

Испытания проводились в той же камере и по схеме, что испытания на 3-точечный изгиб, а также с учетом результатов, предварительно полученных при испытаниях образцов из такого же материала на кратковременную прочность. Образец нагружался заданными нагрузками ступенями и выдерживался при каждой нагрузке в условиях установившейся ползучести. В процессе испытаний регистрировались температура, нагрузка, время и прогиб образца.

Размеры испытываемого образцов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Испытательные параметры на ползучесть. P_1 и P_2 – нагрузки

t_{Ti}/t_{Al}	Температура испытаний, °C	L , мм	b , мм	h , мм	P_1 , кГ	P_2 , кГ
1,25	700	12,5	1,81	2,49	65	80

Обработка результатов делалась, исходя из степенного закона ползучести при растяжении [56], то есть по испытаниям на изгиб моделировалось поведение материала при растяжении: $\dot{\epsilon} = \eta_n (\sigma/\sigma_n)^n$, где $\dot{\epsilon}$ – скорость ползучести, η_n , σ_n и n – константы, одна из которых выбирается произвольно. Пусть $\eta_n = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$. Это означает, что базовое напряжение σ_n вызывает 1% деформации за 100 ч. Следуя схеме [54, 56] решения задачи об изгибе стержня в условиях установившейся ползучести, получаем выражение, связывающее величину приложенной нагрузки P [МПа] и скорость прогиба v [мкм/ч] в центре стержня, то есть в месте приложения нагрузки:

$$v = \eta_n \frac{L}{2^{2(n+1)} (n+2) \xi^{n(n)}} \left(\frac{2P}{\sigma_n b h} \right)^n \left(\frac{2L}{h} \right)^{n+1}, \text{ где } \xi^{(n)} = \frac{2n}{2n+1} \quad (5.1),$$

где L – базовая длина, b и h – ширина и высота образца.

Определяя скорости установившейся ползучести v при различных нагрузках, по экспериментальным зависимостям с использованием выражения (5.1) получали значения σ_n и n для испытанных образцов.

При испытаниях на ползучесть (длительную прочность) образец нагружался заданной нагрузкой по схеме 3-точечного изгиба и выдерживался при ней заданное

время. Регистрировалось перемещение пуансонов от времени. Сначала происходил выбор зазоров в опорах и оснастке, потом этот процесс заканчивался, и перемещение пуансона отражало только прогиб образца (линейные участки на рис. 5.7).

Нагрузки были 65 и 80 кГ. Последовательность обработки полученных данных по ползучести такова. Показатель степени n в уравнении (5.1) для скорости прогиба v определяется из выражения $v_1/v_2 = (P_1/P_2)^n$, как

$$n = \lg_{(P_1/P_2)}(v_1/v_2),$$

где P_1 и P_2 – известные нагрузки 65 и 80 кГ соответственно во 1-м и 2-м экспериментах испытаний на ползучесть, а v_1 и v_2 – скорости прогиба, вычисляемые подобно тангенсам углов наклона прямых установившейся ползучести, во 1-м и 2-м экспериментах соответственно. Индексы 1 и 2 при v и P повторяют нагрузки 65 и 80 кГ. Далее получаем значения σ_n и n для испытанного образца при 700°C: $\sigma_n = 256,0$ МПа и $n = 1,17$. И, наконец, строим зависимость скорости деформации ползучести $\dot{\epsilon}$ от напряжения σ (рис. 5.8). Результаты сведены в табл. 5.3.

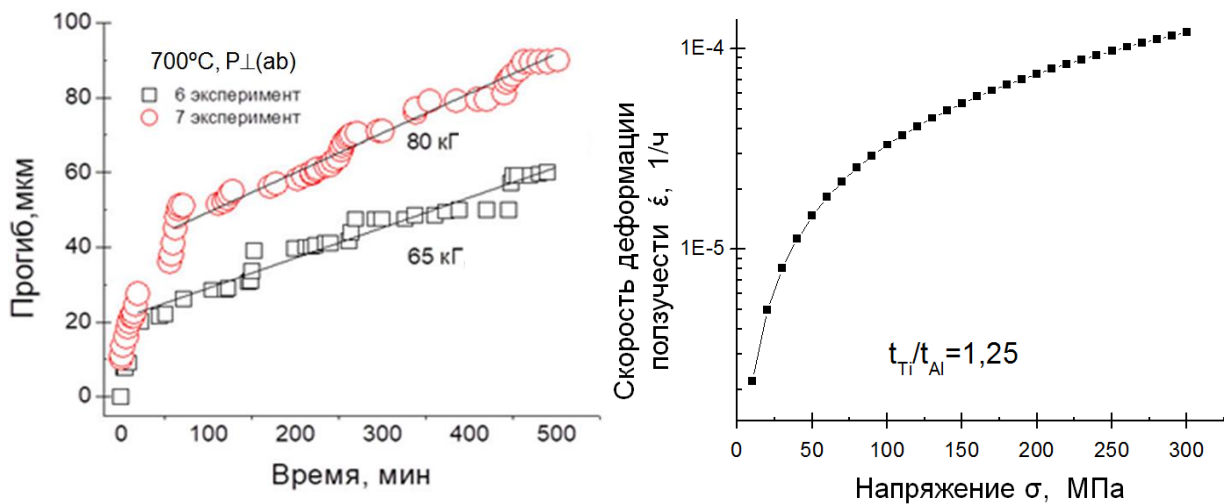


Рисунок. 5.7. Зависимость величины прогиба образца при изгибе от времени испытания

Рисунок. 5.8. Скорость деформации ползучести при растяжении $\dot{\epsilon}$ в зависимости от приложенного напряжения σ при скоростях прогиба v , соответствующих 65 и 80 кГ для композита Ti/(Al–Si) с отношением $t_{Ti}/t_{Al} = 1,25$ при 700°C

Таблица 5.3. Результаты испытаний на ползучесть при величине константы $\eta_n = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$, выбранной произвольно. Тогда напряжения σ_n вызывает 1% деформации за 100 ч.

t_{Ti}/t_{Al}	Температура испытаний, °C	Базовое напряжение σ_n , МПа	Показатель степени n
1,25	700	256	1,17

С помощью построенной зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ оценим прочность полученного композита, нагруженного напряжением 50 МПа. Такому напряжению соответствует скорость $\dot{\epsilon}$, равная $1,46 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$. Можно узнать, насколько удлинится стержень длиной $l = 100 \text{ мм}$, изготовленный из такого материала за 100 ч: $\dot{\epsilon} = (\Delta l/l)/\Delta T$, то $\Delta l = \dot{\epsilon} \cdot \Delta T \cdot l = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1} \cdot 100 \text{ ч} \cdot 100 \text{ мм} = 0,14 \text{ мм}$.

Трещиностойкость. Методика проведения испытаний на трещиностойкость и расчет критического коэффициента интенсивности напряжений K^* в условиях плоской деформации описана в главе 2.4.4.

Испытаниям на трещиностойкость подвергался композит с отношением t_{Ti}/t_{Al} , равным 1,25. Он обладал наибольшей прочностью на изгиб при 750°C. Испытания образцов, вырезанных вдоль направления прокатки фольг, выполнялись при комнатной температуре в условиях 3-точечного изгиба с регистрацией зависимости прогиба образца от величины нагрузки. Поскольку, вследствие слоистой структуры, материал является анизотропным, то полезно было испытания проводить с приложением нагрузки P перпендикулярно $P_{\perp}(ab)$ и параллельно $P_{\parallel}(ab)$ слоям структуры (ab). Образцы имели боковой надрез, инициирующий возникновение макротрещины под нагрузкой.

В процессе разрушения композитного образца происходит дробление интерметаллических слоев и пластическая деформация слоев твердого раствора. Поэтому поверхность разрушения композита после испытания приобретает рельефный характер. Множественные микроразрушения структуры приводят к поглощению энергии и, следовательно, увеличивают сопротивление образца общему разрушению.

Вклад в работу разрушения при прохождении макротрещины вносят:

- эффективная поверхностная энергия компонентов структуры, которыми являются твердые растворы и интерметаллические соединения,

- поверхностная энергия микротрещин,
- пластическая деформация нехрупких слоев твердых растворов,
- расслоения по границам раздела компонентов,
- трение по образовавшимся поверхностям микроразрушений.

При испытаниях на трещиностойкость можно судить о характере разрушения по экспериментальным кривым нагрузка-перемещение с большей достоверностью, чем при испытаниях на прочность. На рис. 5.9 представлены кривые для образцов, испытанных при $P||(\text{ab})$. Что мы наблюдаем? Да, при комнатной температуре (а испытания на трещиностойкость проводили только при комнатной температуре) разрушение образцов имело «больше хрупкий» характер, но не катастрофический. Об этом можно судить, во-первых, по ниспадающей ветви кривой разрушения, которая не имеет вертикального падения, как при классическом хрупком разрушении, а ниспадает постепенно и плавно. Во-вторых, максимум зависимости нагрузка-перемещение оказывается размытым. Эти наблюдения свидетельствуют, что распространявшаяся магистральной трещины тормозится в вязко-пластичных слоях композита.

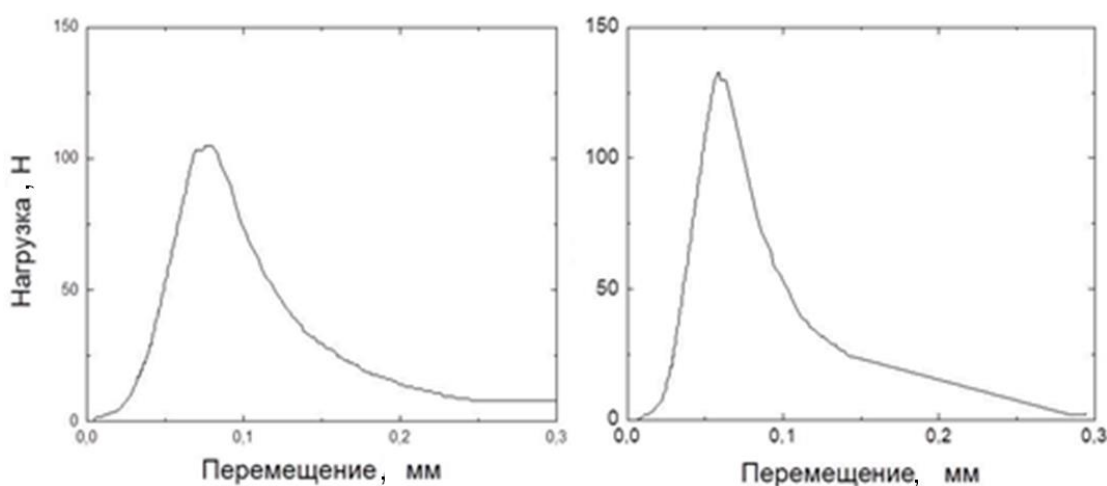


Рисунок. 5.9. Зависимости нагрузка-перемещение образцов многослойного композита $\text{Ti}/(\text{Al-Si})$, испытанных на трещиностойкость при $P||(\text{ab})$

Результаты испытаний на трещиностойкость композитных образцов сведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Результаты испытаний на трещиностойкость композитов 1-й серии

№	Ориентация Р и (ab)	Длина , мм	Высота , мм	Толщина а, мм	Глубина надреза, мм	Р, Н	К*, МПа·м ^{1/2}
1.	P (ab)	15,0	2,90	2,65	1,45	105	10,4
2.	P (ab)	15,0	2,95	2,65	1,45	133	11,4
3.	P (ab)	15,0	2,85	2,65	1,20	133	11,4
4.	P⊥(ab)	20,0	2,65	2,40	1,20	61,4	8,8
5.	P⊥(ab)	20,0	2,65	2,65	1,25	67,7	9,9
6.	P⊥(ab)	20,0	2,55	2,40	1,20	62,3	10,1

Из таблицы 5.4 видно, что критический коэффициент интенсивности напряжений К*, когда нагрузка прилагалась параллельно плоскости слоев, равен $11,1 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. При перпендикулярной ориентации направления приложения нагрузки и плоскости слоев $K^* = 9,6 \pm 0,5$ МПа·м^{1/2}, что в 1,2 раза меньше. В материалах с явно выраженной анизотропией слоистой структуры, которая наблюдается и в исследуемых композитах, это связано вероятней всего с более высоким осевым моментом сопротивления упрочняющих слоев в направлении параллельном слоям структуры, чем у вязко-пластичных слоев той же структуры.

Кроме того, различие в значениях трещиностойкости при приложении нагрузки перпендикулярно и параллельно слоям структуры может происходить вследствие вовлечения различных видов микроразрушений в общее разрушение и в их количестве при прохождении макротрещины перпендикулярно и параллельно слоям.

Численные значения трещиностойкости показали, что материал занимает промежуточное положение между керамикой и высокопрочными металлическими сплавами.

5.2. Микроструктура и химический состав композитов, полученных из Ti- и Al-фольг диффузионной сваркой и пакетной прокаткой

В предыдущем разделе показано, что в композитах с более толстыми слоями титановых фольг диффузионные процессы протекали дольше и для достижения

равновесной структуры необходимы продолжительные отжиги. Поэтому для получения композитов с более тонкими слоистыми структурами, а, может быть, и более высокими механическими свойствами использовалась комбинация диффузионной сварки и пакетной прокатки при комнатной температуре.

В результате прокатки должна была уменьшиться толщина взаимодействующих слоев, и, как следствие, сократиться время достижения законченной структуры композита для выбранных условий его получения. При сборке пакетов во 2-м цикле отрезки ленты после первого цикла перемежались Al-фольгами толщиной 30 и 70 мкм (см. 2.2.5). Это повышало первоначальное объемное содержание алюминия в композитах.

5.2.1. Структурно-фазовое состояние и структура композитов, полученных диффузионной сваркой и холодной прокаткой Ti/Al-пакетов

На первом этапе диффузионной сварки предусматривалось изготовить по два пакета 3 видов, отличавшихся соотношениями толщин t_{Ti}/t_{Al} . Для сборки использовались фольги титана толщиной 50 и 100 мкм и фольги из сплава алюминия с 2 масс. %Si толщиной 10 мкм ($50/10 = 5,0$), 30 мкм ($100/30 = 3,3$) и 70 мкм ($100/70 = 1,4$). Каждый пакет содержал 22 фольги титана и 21 фольгу из Al-сплава. Диффузионная сварка всех пакетов проводилась при температуре 500°C и давлении 2,14 МПа в течение 20 мин. После сварки пакеты прокатывались при комнатной температуре с суммарным обжатием от 50 до 63%.

На рис. 5.10 представлены макро- и микроструктуры поперечного сечения полученных композитов. После 20-минутной сварки в композите только с самой малой толщиной фольги из сплава алюминия с кремнием ($t_{Ti}/t_{Al} = 5,0$) наблюдалось образование тонкого, порядка 1,0–1,5 мкм толщиной, диффузионного слоя интерметаллического соединения $TiAl_3$, отличавшегося от других компонентов структуры контрастом (на рис. 5.10,г показан стрелками). Он – прерывистый потому, что пакет прокатывался после ДС, когда слой уже образовался.

В композите с $t_{Ti}/t_{Al} = 3,3$ (рис. 5.10, д) видны только диффузные островковые предобразования на слоях сплава Al–Si. В композитах с фольгами алюминий-кремниевого сплава толщиной 70 мкм какого-либо взаимодействия между титаном

и сплавом не было обнаружено. Толщина слоев сплава после ДС и прокатки в этом композите – 32–35 мкм.

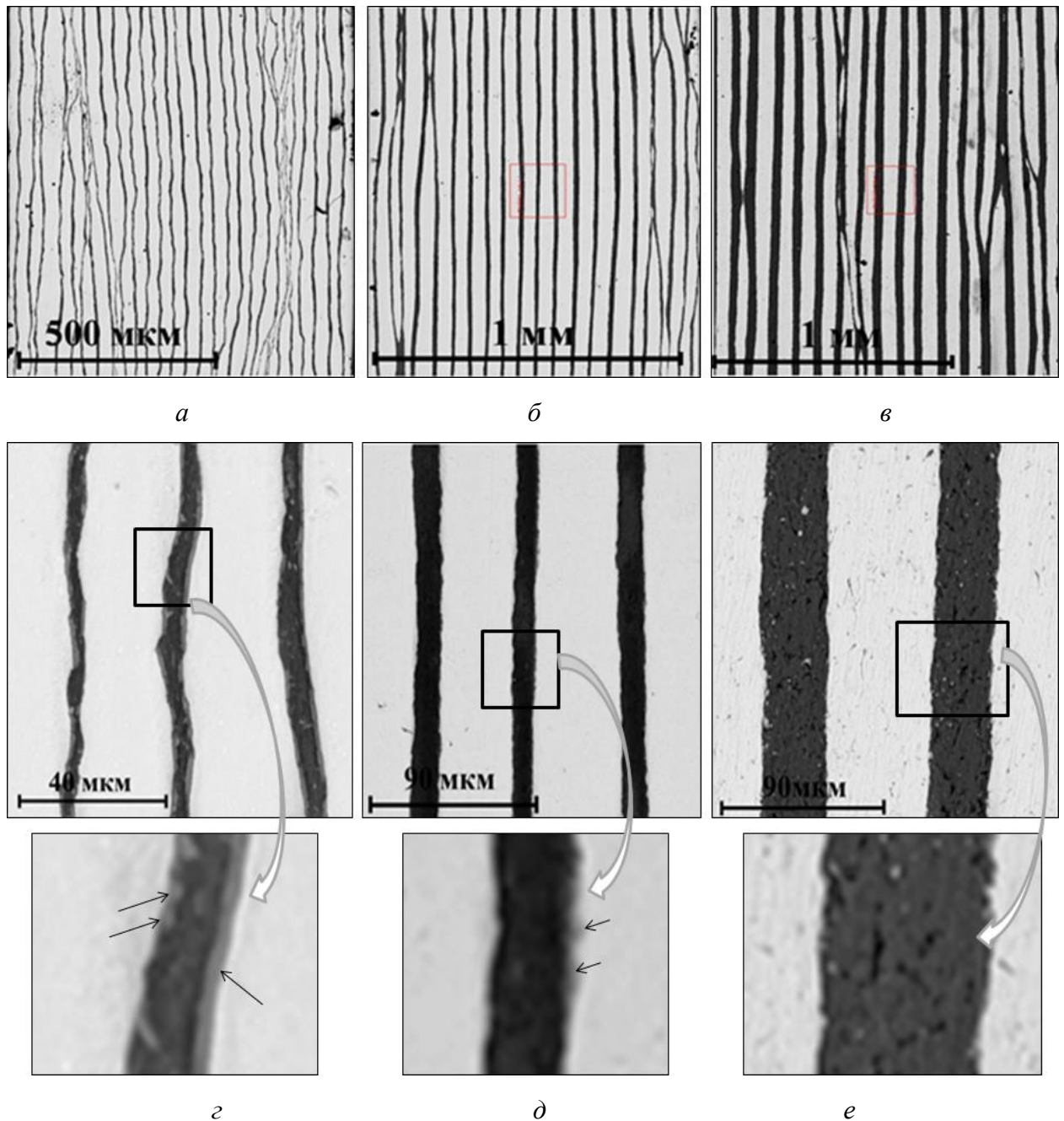


Рисунок. 5.10. Макро- (а, б, в) и микроструктура (г, д, е) Ti/Al-композитов после 1-го цикла ДС пакетов при 500°С и давлении 2,15 МПа в течение 20 мин и холодной прокатки:

$$t_{Ti}/t_{Al} = 5,0 \text{ (а и г); } 3,3 \text{ (б и д) и } 1,4 \text{ (в и е)}$$

На 2-м этапе сварки пакет собирался из отрезков многослойных лент после 1-го этапа толщиной от 1,2 до 1,6 мм и Al-фольг толщиной 30 и 70 мкм. Наружными обкладками были титановые фольги толщиной 50 мкм. Толщина пакетов – от 2,6 до 3,6 мм, площадь – 26×46 мм². Толщина композита после ДС – 2,2–2,6 мм.

Структура поперечного сечения композитов после ДС представлена на рис. 5.11.

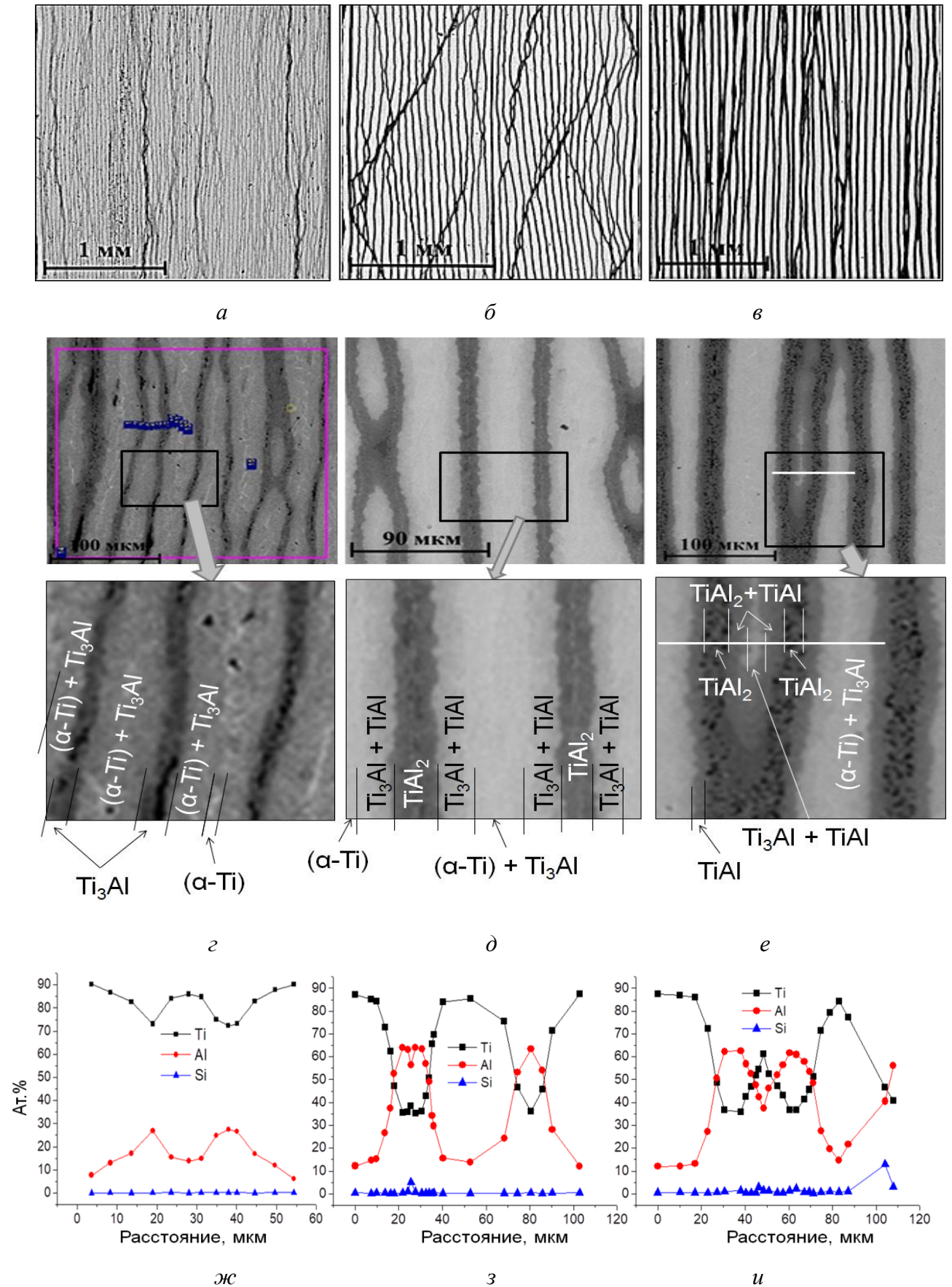


Рисунок. 5.11. Макро- (а, б, в), микроструктура (г, д, е) и концентрационные профили (ж, з, и) Ti/Al-композитов после 2-го цикла ДС пакетов при 1050°C, 15 мин без давления + 15 мин при 10 МПа: $t_{Ti}/t_{Al} = 5,0$ (а, г и ж); 3,3 (б, д и з) и 1,4 (в, е и и). Светлая линия (см. е) указывает расположение точек локального РСА

В композите с отношением t_{Ti}/t_{Al} , равным 5, отмечено две структурных составляющих (рис. 5.11, г и ж): тонкие слои темного цвета из соединения Ti_3Al (1) и 2-фазные слои $\alpha-Ti + Ti_3Al$ (2), содержавшие в своей середине тонкие прерывистые включения светлого фона из $\alpha-Ti$. Двухфазность слоев видна на нижней фотографии микроструктуры с большим увеличением.

Композит с отношением $t_{Ti}/t_{Al} = 3,3$ (рис. 5.11, б, д и з). Визуально он содержал слои светлого и темного фона. По данным локального РС-анализа темные слои – это интерметаллид Ti_2Al . Но светлые слои толщиной ~40 мкм с помощью того же РС-анализа разделялись на три «подслоя» (рис. 5.12). Два более тонких из них, прилегающие к темному слою соединения $TiAl_2$, по концентрациям Ti и Al были идентифицированы с областью $Ti_3Al + TiAl$ диаграммы состояния Ti–Al (рис. 5.4), «подслоя», расположенный посередине – с областью $\alpha-Ti + Ti_3Al$.

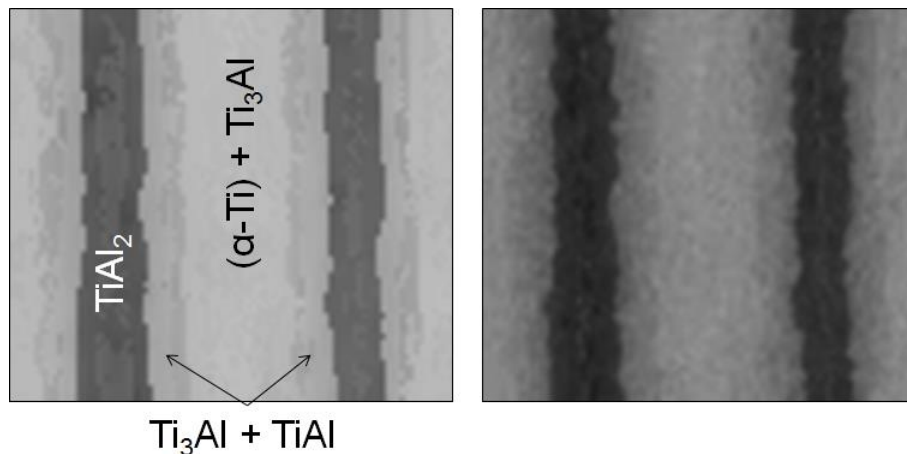


Рисунок. 5.12. Структура на нижнем рисунке 5.11, д преобразованная с помощью художественных эффектов

Композит с $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$ имел тот же набор фаз, что и предыдущий композит, но отличался своими структурными составляющими. Во-первых, светлый слой не был дифференцирован и по данным локального РС-анализа и концентрациям Al и Ti соответствовал 2-фазной области $\alpha-Ti + Ti_3Al$ (см. рис. 5.11, е и и). И, во-вторых, темный слой в средней части состоял из $TiAl_2$ и снаружи – из $TiAl$. В местах, где

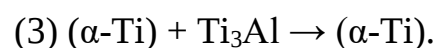
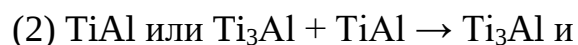
два таких слоя соприкасались, как показано на рисунке, $\text{TiAl} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$. Кроме того, в средней части темного слоя из TiAl_2 трудно не заметить черные включения. Это могли быть поры, но тогда они должны быть обрамлены светлым ореолом при съемке в режиме вторичных электронов.

Для исследования эволюции структуры при возможных температурных воздействиях эти Ti/Al-композиты после 2-й ДС, как и композиты 1-й серии, подвергались термической обработке при температуре 850°C в вакууме в течение 5 и 10 часов. Микроструктуры композитов после 5-часового отжига приведены на рис. 5.13. Все композиты претерпели существенные структурные изменения.

Микроструктура композита с максимальным отношением толщин титана и Al-сплава стала содержать только две фазы – твердый раствор алюминия в α -титане (α -Ti) и интерметаллид Ti_3Al . Две структурные составляющие композита: слои интерметаллического соединения Ti_3Al толщиной 2,5–5,5 мкм – упрочняющая компонента (1) и слои, состоящие из (α -Ti) и Ti_3Al – вязко-пластичная компонента (2). Так как вязко-пластичная компонента существенно превышает толщину упрочняющих слоев, то структуру композита с $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 5, можно трактовать, как состоящей из вязко-пластичной матрицы и упрочняющих слоев интерметаллида Ti_3Al .

Следующий по очереди композит – с отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 3,3. Как мы определили, до термической обработки в нем было 3 слоя, различающихся набором фаз: TiAl_2 (1), $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ (2) и (α -Ti) + Ti_3Al (3). После 5-часового отжига они преобразовались таким образом: $1 \rightarrow \text{TiAl}$, $2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al}$ и $3 \rightarrow (\alpha\text{-Ti})$. Композит освободился от интерметаллида с наибольшим, из бывших в наборе, содержанием алюминия – TiAl_2 .

Таким же образом прослеживается изменение структуры поперечного сечения композита с $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 1,4$:



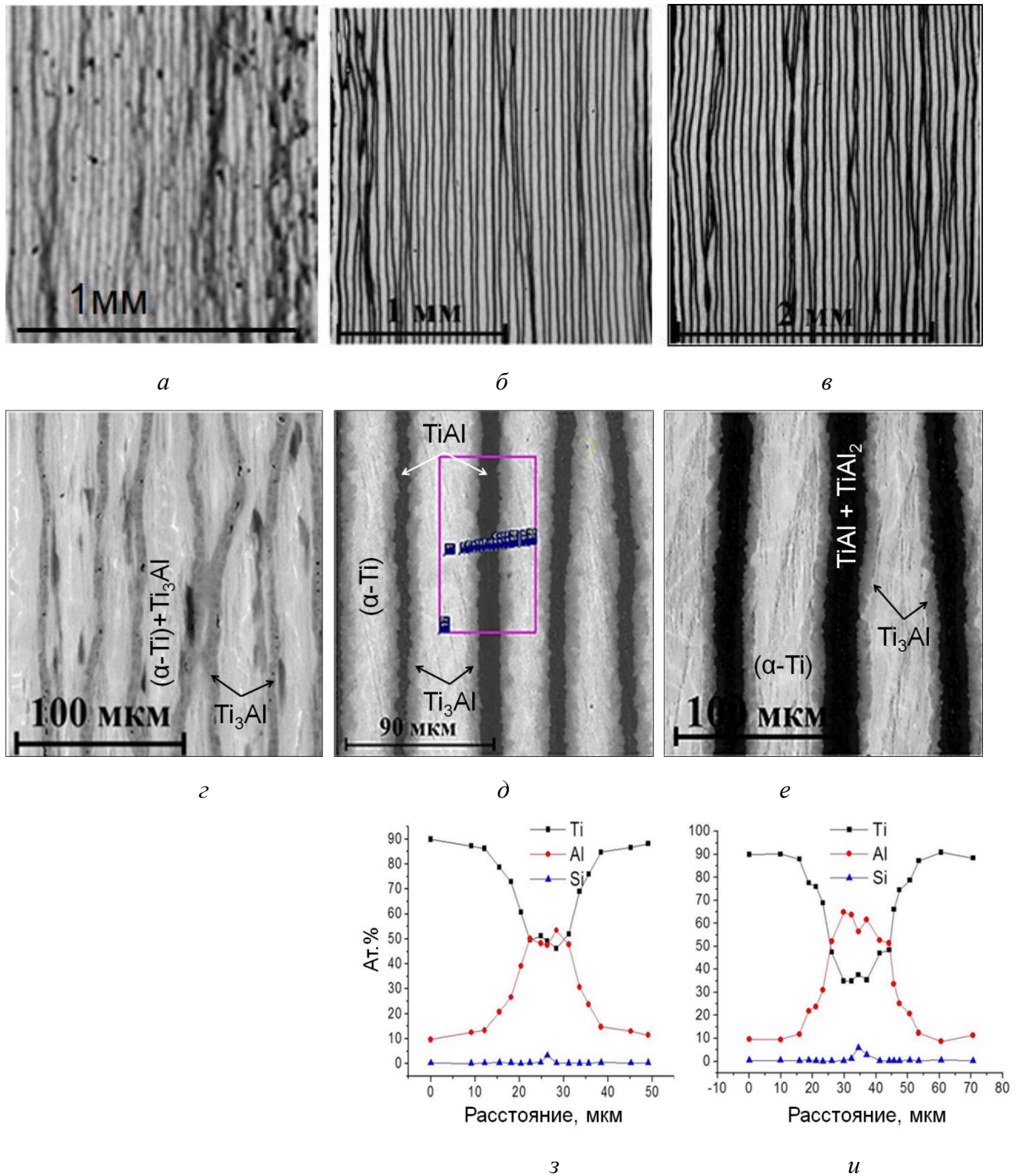


Рисунок. 5.13. Макро- (*а, б, в*), микро- (*г, д, е*) и концентрационные профили (*з, и*) Ti/Al-композитов после 2-х циклов ДС и отжига в вакууме при 850°C в течение 5 часов: $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 5,0$ (*а* и *г*); 3,3 (*б, д* и *з*) и 1,4 (*в, е* и *и*)

Подводя итог влияния 5-часового отжига композитов, можно сделать вывод, что в результате термической обработки их структура претерпела качественные изменения, стабилизирующие ее состояние:

- внутренний слой из TiAl_2 освободился от включений черного цвета, а по концентрациям Ti и Al сместился в 2-фазную область $\text{TiAl} + \text{TiAl}_2$ диаграммы состояний Ti–Al;

- 2-фазные области $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ и слои из TiAl стали однофазными из соединения Ti_3Al ;

- слои, которые по концентрации элементов соответствовали 2-фазной области $(\alpha\text{-Ti}) + \text{Ti}_3\text{Al}$, преобразовались в слои с концентрацией алюминия, соответствующей однофазной области твердого раствора алюминия в $\alpha\text{-Ti}$.

Четвертым этапом воздействия на композиты была уже 10-часовая термическая обработка при тех же 850°C . Почему такая температура? Потому что 850°C находится вблизи «потолка» рабочих температур для Ti-сплавов. Структура композитов и данные локального РС-анализа представлены на рис. 5.14.

В первом композите с наибольшим отношением толщины исходных фольг титана и (Al–Si)-сплава характерная слоистая структура, отмеченная контуром черным (см. рис. 5.14, а), состояла из светлых и темных слоев примерно одинаковой толщины 18 мкм. Светлые слои – это твердый раствор алюминия в α -титане с 10–12 ат. % алюминия, темные – интерметаллическое соединение Ti_3Al с концентрацией алюминия от 20 до 30 ат. %.

Структура композита с отношением толщин Ti к Al, равным 3,3 (рис. 5.14, б и д), состоит из 3-х контрастно выделяющихся однофазных слоев: светлого – (α -Ti)-твердый раствор с 10–12 ат. % Al, серого – интерметаллид Ti_3Al с (20–30) ат. % Al и темного – интерметаллид TiAl с концентрацией алюминия от 48 до 52 ат. % Al. Точно в середине TiAl -слоя сконцентрирован кремний в количестве до 5 ат. %.

Композит с малым отношением толщин, равным 1,4. Как и после 5-часового отжига в его структуре присутствуют те же 4 фазы: (α -Ti), Ti_3Al , TiAl и TiAl_2 , но слоев стало на один больше. Сравним как изменилась фазовая структура этого композита после 10-часового отжига по сравнению с отжигом в течение 5 ч:

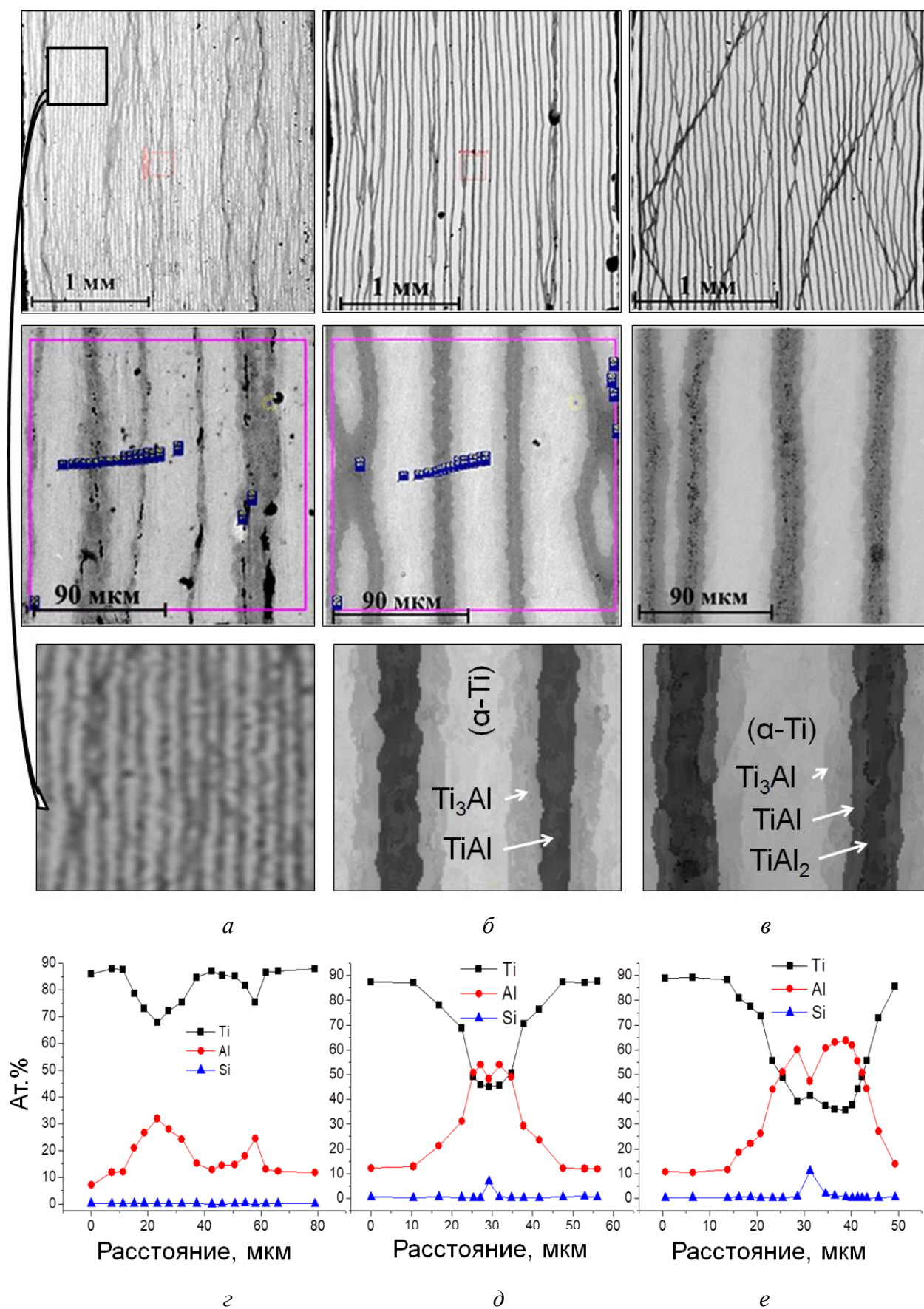


Рисунок. 5.14. Макро-, микроструктура (а, б, в) и концентрационные профили (з, д, е)

Ti/Al-компози́тов после 2-х циклов ДС и отжига в вакууме при 850°C в течение 10 часов: $t_{Ti}/t_{Al} = 5,0$ (a и z); 3,3 (b и d) и 1,4 (e и e). Микроструктуры нижнего ряда преобразованы с помощью художественных эффектов

Отжиг при 850°C в течение 5 ч	Отжиг при 850°C в течение 10 ч
1. (α -Ti)-слой с ~10 ат.%Al	1. (α -Ti)-слой с ~10 ат.%Al
2. Ti ₃ Al-слой с 20–32 ат.%Al	2. Ti ₃ Al-слой с 18–25 ат.%Al
3. (TiAl + TiAl ₂)-слой с 45–62 ат.%Al	3. TiAl-слой с 44–55 ат.%Al
	4. TiAl ₂ -слой с 60–64 ат.%Al

После 10-часового отжига в композите определились четыре однофазных слоя: один – твердого раствора (α -Ti) и три – интерметаллидов Ti₃Al, TiAl и TiAl₂.

Итоговые данные по фазовому составу композитов 2-х серий с различными отношениями t_{Ti}/t_{Al} после 4-х этапов температурных воздействий представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5. Итоговые фазовые составы Ti/Al-компози́тов

$t_{Ti}/t_{Al} \rightarrow$ Обработка $\downarrow$	5,0	3,3	2,5	1,67	1,4	1,25
ДС: 510°C ДС: 1050°C ТО: 850°C/5 ч ТО: 850 °C/10 ч			(α -Ti) Ti ₃ Al TiAl+поры	(α -Ti)+Ti ₃ Al Ti ₃ Al+TiAl		(α -Ti)+Ti ₃ Al Ti ₃ Al+TiAl TiAl
ДС: 500°C +ПП ДС: 1050°C ТО: 850°C/5 ч ТО: 850°C /10 ч	(α -Ti) Ti ₃ Al	(α -Ti) Ti ₃ Al TiAl			(α -Ti) Ti ₃ Al TiAl TiAl ₂	

Примечания: ДС – диффузионная сварка; ТО – термическая обработка; ПП – пакетная прокатка.

В заключение отметим положительное влияние пакетной прокатки, сказавшееся на формировании, во-первых, беспористой слоистой структуры и, во-вторых, однофазных структурных составляющих.

5.2.2. Результаты измерений механических свойств композитов, полученных диффузионной сваркой и холодной прокаткой Ti/Al-пакетов

Кратковременные испытания на прочность при 3-точечном изгибе проводились на образцах композитов 2-й серии после термической обработки при 850°C в течение 10 ч (рис. 5.15). Нагрузка прикладывалась перпендикулярно плоскости слоев. Разрушение всех образцов при комнатной температуре и при 650–800°C носило хрупкий характер, тогда как образцы 14Ti/Al5 при 700–800°C разрушались пластично.

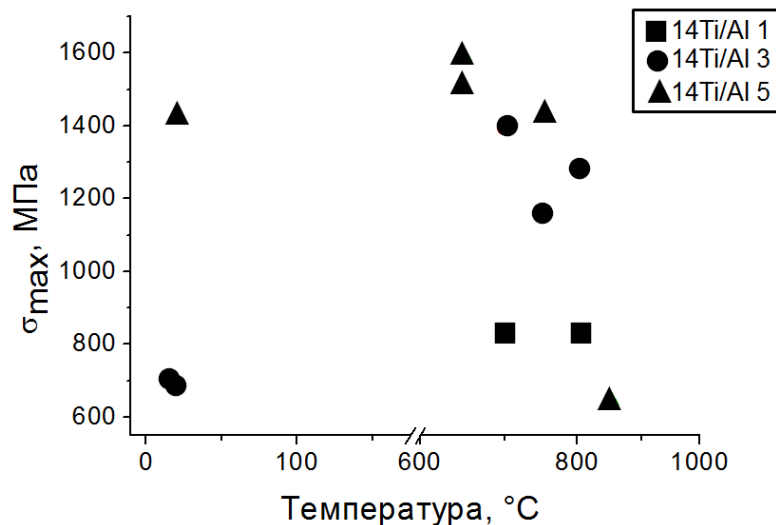


Рисунок. 5.15. Зависимость предела прочности Ti/Al-композитов 2-й серии от температуры испытания: $t_{Ti}/t_{Al} = 5,0$ (14Ti/Al1); 3,3 (14Ti/Al3); 1,4 (14Ti/Al5)

Кратковременная прочность в зависимости от температуры быстро падала с ~1550 при 650°C до ~600 МПа при 850°C. При комнатной температуре она была равна ~700 МПа для композита 14Ti/Al3 и более, чем в 2 раза выше, – для композита 14Ti/Al5? Но при 700–800°C различие между композитами нивелировалось – для обоих предел прочности составлял 1150–1400 МПа.

5.3. Особенности микроструктуры и химического состава легированных композитов Ti–Me/Al–Si, полученных диффузионной сваркой

Композитами 3-й серии были слоистые композиты из Ti-сплава и сплава Al–2 масс. %Si. Титановый сплав имел следующий состав: Ti–10Zr–5 Mo–5 ат.% Nb или Ti–16Zr–8 Mo–8 масс.%Nb. Цирконий должен был повысить сопротивления ползучести и длительную прочность, молибден и ниобий – жаропрочные

характеристики с сохранением высокой пластичности при комнатной и умеренных температурах. Кремний добавляли в алюминий, чтобы повысить его сопротивление пластической деформации.

5.3.1. Фазовое состояние и термическая стабильность структуры (Ti–Me)/(Al–Si)-композитов

Диффузионной сваркой под давлением были изготовлены 2 композита с отношением толщин фольг Ti- и Al-сплавов $t_{\text{TiMe}}/t_{\text{AlSi}} = 145/40 = 3,6$ и $t_{\text{TiMe}}/t_{\text{AlSi}} = 170/65 = 2,6$. Для исследования термической стабильности структуры проводился 10-часовой отжиг в вакууме при 800°C.

Пакет собирался из 16 пластин Ti-сплава толщиной 145 мкм и 15 пластин Al-сплава толщиной 40 мкм. Размеры пакета $30 \times 25 = 750 \text{ мм}^2$. Толщина композита до ДС – 2,9 мм. ДС пакетов проходила в 2 этапа по режимам: 510°C в течение 20 мин при 2,2 МПа и 1050°C в течение 30 мин при 10 МПа. Толщина композита после сварки – 2,6 мм. Размеры композита увеличились до $35 \times 29 = 1015 \text{ мм}^2$.

На рисунке 5.16 представлены макро- и микроструктуры поперечного сечения композита с отношения $t_{\text{TiMe}}/t_{\text{AlSi}} = 3,6$.

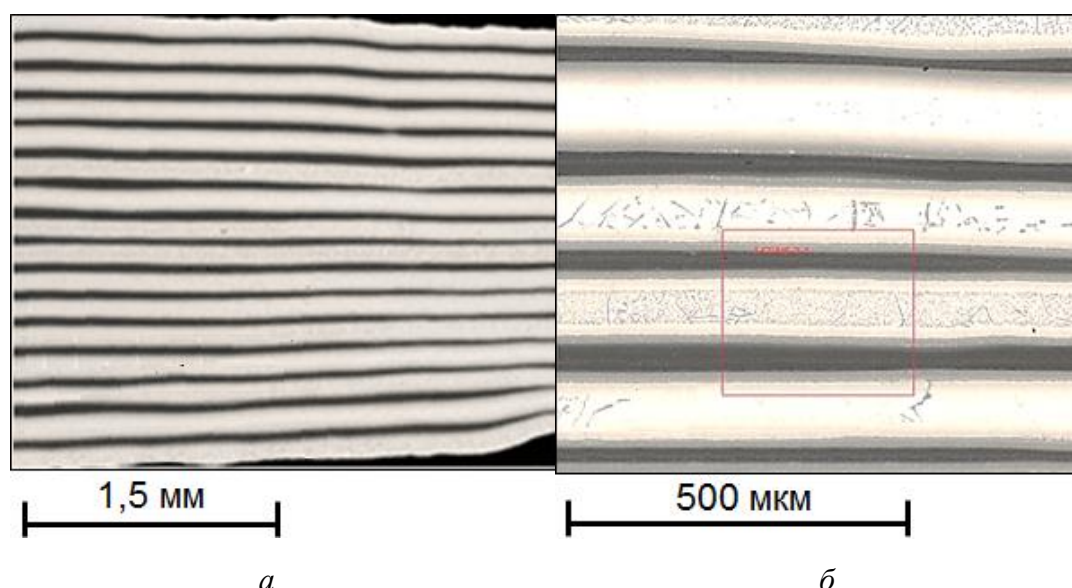


Рисунок.5.16. Макро- (а) и микроструктура (б) поперечного сечения (Ti–Me)/(Al–Si)-композита, где Me – Zr, Nb и Mo, с отношением $t_{\text{TiMe}}/t_{\text{AlSi}} = 3,6$ после двух этапов ДС

Слева отражено лишь строгое чередование светлых и темных слоев, наследовавших соответственно фольги Ti- и Al-сплавов. При большем увеличении

(рис. 5.16, б) в поле зрения попадают только четыре светлых слоя. Они отличаются структурой внутренних слоев, что мы не можем объяснить.

На рис. 5.17 показаны результаты локального рентгеновского спектрального анализа (Ti–Me)/(Al–Si)-композита, где М – Zr, Nb и Mo. По световому контрасту различимы 4 фазы – твердый раствор алюминия в металлическом сплаве на основе α -титана, обозначенный на рисунке как $(\alpha\text{-Ti,Me})$, с 9–17 ат.%Al и три интерметаллических соединения: $(\text{Ti,Me})_3\text{Al}$ с 25–33 ат.%Al, $(\text{Ti,Me})\text{Al}$ с 52–61 ат.%Al и $(\text{Ti,Me})\text{Al}_3$ с 71–75 ат.%Al. На цветном изображении этого же участка микроструктуры между фазами $(\text{Ti,Me})\text{Al}$ и $(\text{Ti,Me})\text{Al}_3$ просматривается тонкая прослойка желтого цвета интерметаллида $(\text{Ti,Me})\text{Al}_2$ с ~65 ат.%Al.

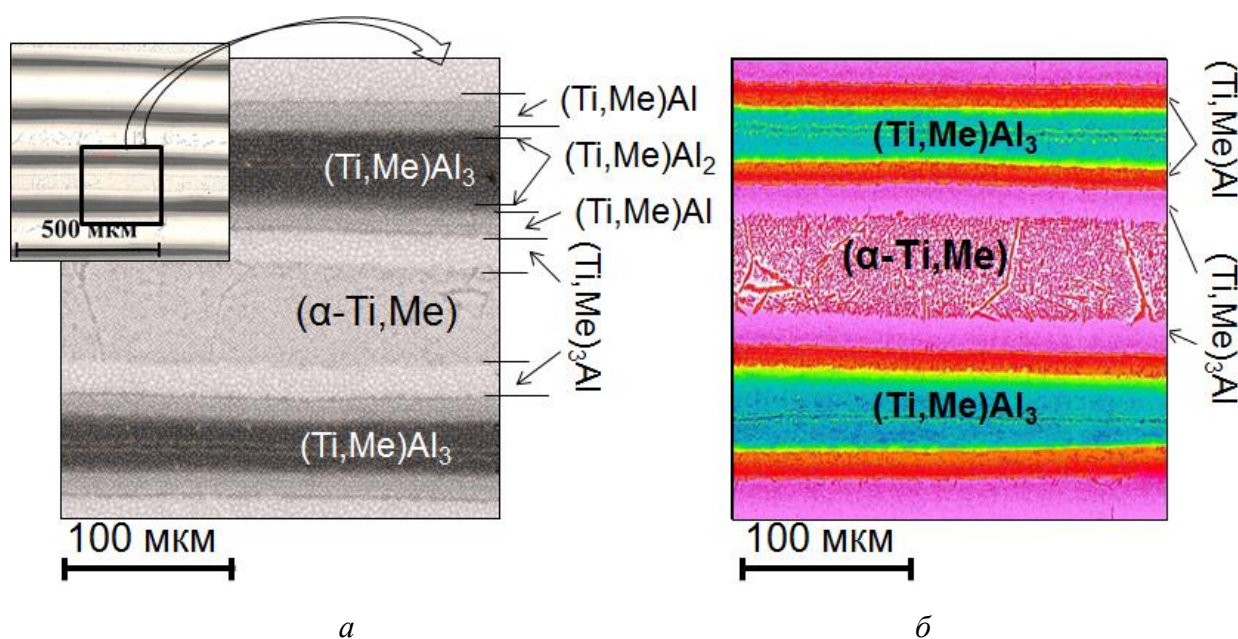


Рисунок. 5.17. Микроструктура поперечного сечения (Ti–Me)/(Al–Si)-композита с отношением $t_{\text{TiMe}}/t_{\text{AlSi}} = 3,6$ после двух этапов ДС и фазовая идентификация слоев. Цветной РЭМ-рисунок (б) сделан с использованием приложения «Атлас»

На рис. 5.18 этот же участок микроструктуры представлен концентрационными зависимостями элементов, входящими в сплавы, из фольг которых приготавливались исходные пакеты для ДС.

В отличие от микроструктуры слоя твердого раствора алюминия в Ti-сплаве, выглядевшей однофазной, здесь интервал концентраций слоя по алюминию простирается от ~10 до ~20 ат.% Al. Поэтому правильным будет трактовать слой как состоящим из твердого раствора $(\alpha\text{-Ti, Me})$ и соединения $(\text{Ti,Me})_3\text{Al}$.

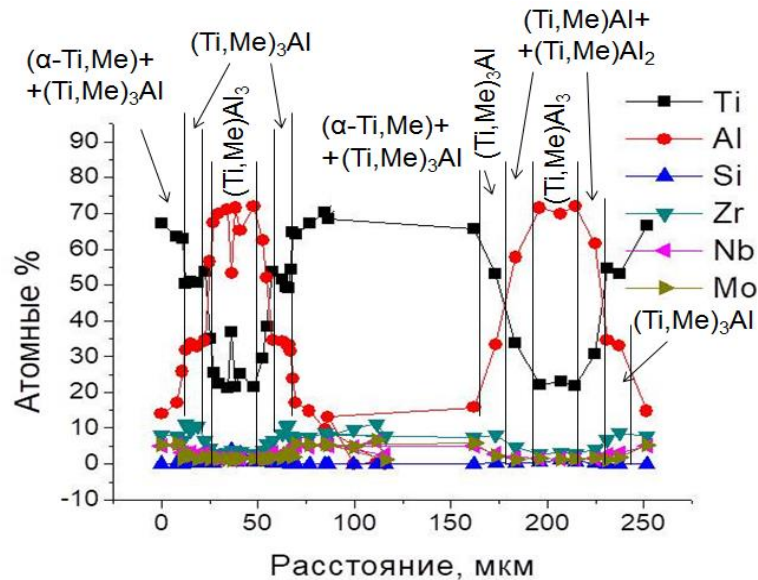


Рисунок 5.18. Концентрационные профили элементов, входящих в состав сплавов исходных фольг, из которых собирались пакеты для диффузионной сварки

По концентрационным профилям видно, что Zr, Nb и Mo в соединении $(\text{Ti, Me})\text{Al}_3$ растворяются в меньшей степени, чем во всех других соединениях Al и Ti. Кремний сконцентрирован в середине всего диффузионного слоя, которая состоит из интерметаллида $(\text{Ti, Me})\text{Al}_3$.

После ДС композит отжигали в вакууме при 800°C в течение 10 часов. Микроструктура диффузионного слоя, наследовавшего фольги Al-сплава, представлена на рис. 5.19, диаграмма распределения элементов сплава – на рис. 5.20.

Фазовый состав слоя, образовавшегося в результате взаимной диффузии между фольгами сплавов титана и алюминия, представлен внутренним слоем, состоящим из интерметаллидов $(\text{Ti, Me})\text{Al}$ и $(\text{Ti, Me})\text{Al}_2$, двумя слоями $(\text{Ti, Me})\text{Al}$ и двумя 2-х фазными слоями $(\text{Ti, Me})_3\text{Al} + (\text{Ti, Me})\text{Al}$.

Слои Ti-сплава преобразовались в алюминиевый $(\alpha\text{-Ti, Me})$ -твердый раствор. Но на границе с диффузионным Al-слоем в полосе толщиной ~ 25 мкм они имели 2-фазную зону $[(\alpha\text{-Ti, Me}) + (\text{Ti, Me})_3\text{Al}]$, переходившую в зону из одного соединения $(\text{Ti, Me})_3\text{Al}$. На границе с диффузионным слоем, рассмотренным выше, обнаруживалась тонкая светлая прослойка (см. рис. 5.19 и 5.20) интерметаллического соединения A_3B , обогащенного цирконием – $(\text{Ti, Zr})_3\text{Al}$.

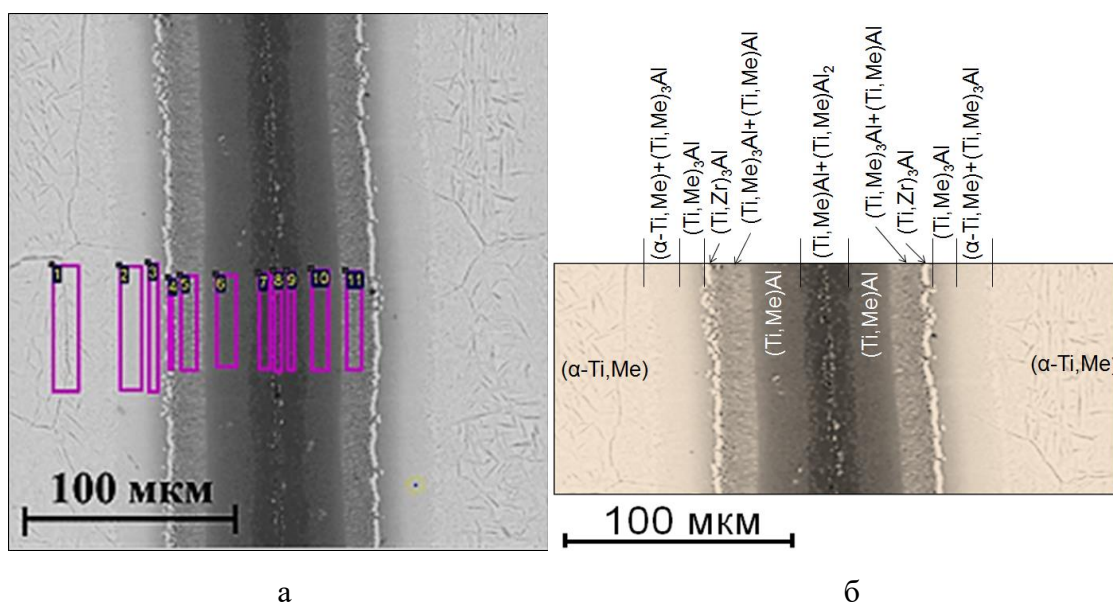


Рисунок.5.19. Микроструктура диффузионного слоя (Ti-Me)/(Al-Si)-композита, наследующий слой Al-сплава после ДС и отжига: *а* – диффузионный слой с площадками анализ (1–11); *б* – результаты локального РС-анализа

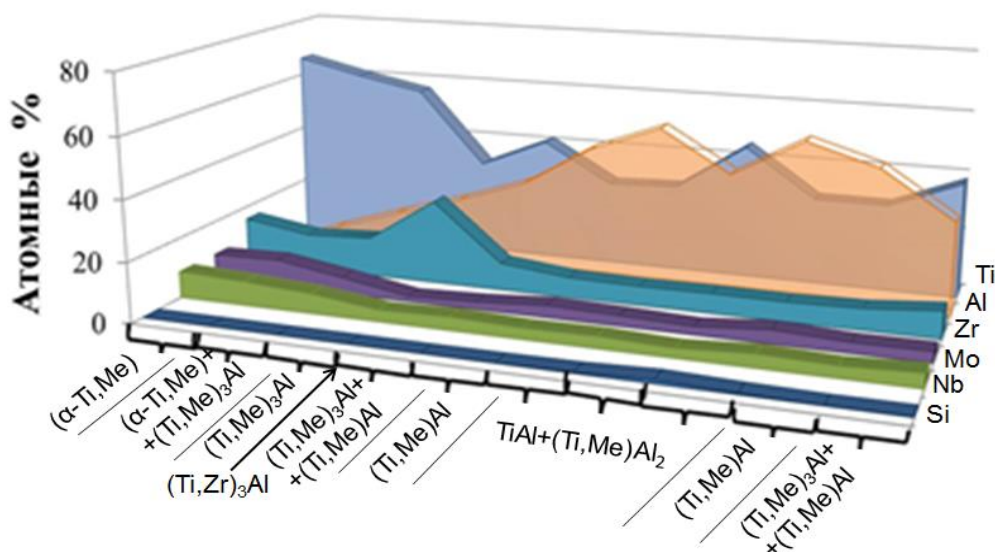


Рисунок. 5.20. Диаграмма распределения элементов в диффузионном слое (Ti-Me)/(Al-Si)-композита после ДС и отжига

Анализ распределения элементов показал (табл. 5.6), что твердый раствор на основе α-титана, кроме титана, представлен, в основном, цирконием (8–9 ат.% после ДС и 16–18 ат.% после ДС и отжига), и, в меньшей степени, молибденом и ниобием (5–6 ат.% после ДС и ~10 ат.% после ДС и отжига). В интерметаллических соединениях распределение элементов усложнено тем, что оно дифференцировано между (Ti,Me)₃Al и другими соединениями. После ДС в (Ti,Me)₃Al цирконий растворен в количестве 10–11 ат.%, ниобий и молибден – лишь 2–3 ат.%. После ДС

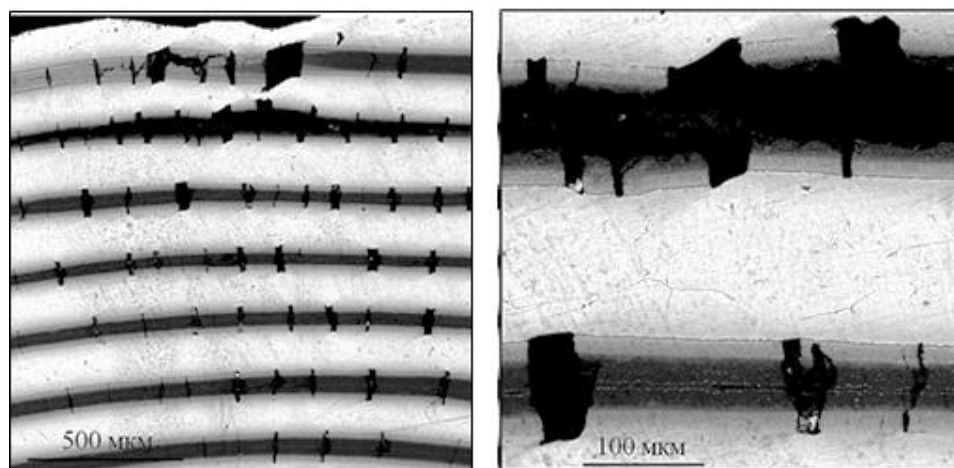
и отжига большое различие растворимости элементов в $(\text{Ti,Me})_3\text{Al}$ сохраняется: до 25 ат. % – для Zr и 8–9 ат. % для Nb и Mo. В 2-х других интерметаллических соединениях растворимость Zr, Nb и Mo после ДС изменялось от 2 до 4 ат. %, а после ДС и отжига – от 4 до 9 ат. %.

Таблица 5.6. Концентрации Nb, Mo и Zr в твердых растворах и интерметаллических соединениях

Элементы	После ДС, ат. %			После ДС и отжига, ат. %		
	Тв. р-р	$(\text{Ti,Me})_3\text{Al}$	Другие интер-ды	Тв. р-р	$(\text{Ti,Me})_3\text{Al}$	Другие интер-ды
Nb и Mo	5–6	2–3	2–3	~10	8–9	4–5
Zr	8–9	10–11	3–4	16–18	До 25	8–9

Микроструктура композита после испытаний на прочность. Образцы $(\text{Ti-Me})/(\text{Al-Si})$ -композита подвергались испытаниям на 3-точечный изгиб при комнатной температуре и при температурах в интервале 650–800°C.

Микроструктура композитного образца в очаге деформации после испытаний при 800°C, приведенная на рис. 5.21, характерна для композитов с вязко-пластичной матрицей. Множество трещин, возникавших в прочных, но хрупких «по природе» интерметаллических слоях, сразу же гасились на границе с 2-х фазным слоем $(\alpha\text{-Ti,Me}) + (\text{Ti,Me})_3\text{Al}$ (см. рис. 5.21,б).



а

б

Рисунок. 5.21. Микроструктура образца (Ti–Me)/(Al–Si)-композита с $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} = 2,6$ в очаге деформации после испытаний на 3-точечный изгиб при 800°C

В связи с испытаниями на изгиб, полезно отметить наблюдаемое различие ширины трещин, возникших в интерметаллических слоях. Трещины с большой шириной сконцентрированы в слоях выпуклой половины сечения образца, работающей на растяжение. Тонкие трещины находятся в нижней части сечения, испытывающего сжимающие напряжения. Но, однако, тонкие трещины присутствуют и на выпуклой половине сечения (рис. 5.21, б). Одна из версий, чтобы это объяснить, может быть связана с более поздним образованием таких трещин в процессе испытания.

5.3.2. Результаты механических испытаний композитов Ti–Me/Al–Si

Значения пределов прочности σ_B при испытаниях на 3-точечный изгиб в зависимости от температуры и отношения $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$ сведены в табл. 5.7 и представлены на рис. 5.22.

Оба композита показали удовлетворительные значения прочности, но более высокие ее значения были у композита с меньшим отношением толщин $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$, то есть с большей толщиной слоя алюминиевого сплава и, значит, более высоким объемным содержанием упрочняющей фазы. Кстати, поэтому, он при повышенных температурах испытаний имел хрупко-пластичный, а другой композит – пластичный характер разрушения. Предел прочности композита с $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} = 3,6$ при увеличении температуры испытания от 700 до 800°C повышался с 547 ± 19 до 726 ± 23 МПа и это при том, что в нормальных условиях его σ_B равнялся всего 400 ± 13 МПа.

Таблица 5.7. Результаты механических испытаний на 3-точечный изгиб многослойных образцов (Ti-Me/Al-Si)-композитов при температурах 20 и 600–800°C (направление приложения нагрузки перпендикулярно плоскости слоев)

$t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$	$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	Характер разрушения
3,6	20	400 ± 13	хрупкое

	700	547 ± 19	хрупкое
	750	704 ± 10	пластичное
	800	726 ± 23	пластичное
2,6	20	952 ± 28	хрупкое
	600	822 ± 11	хрупкое
	700	1004 ± 18	хрупко-пластичное
	800	813 ± 31	хрупко-пластичное

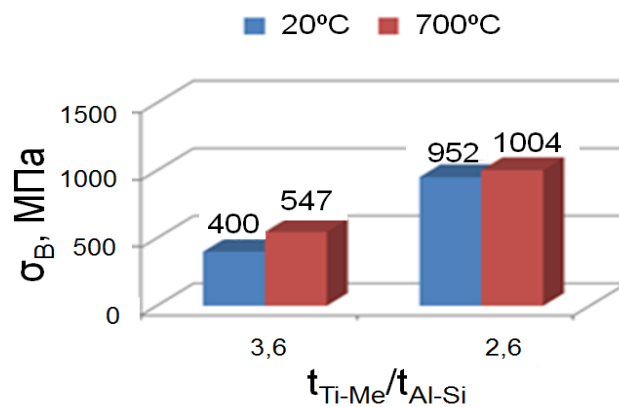


Рисунок.5.22. Зависимости предела прочности от соотношения толщин $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$

Композит с $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} = 2,6$ обладал, как и ожидалось, более высокими значениями предела прочности как при 20°C – ~950 МПа, так и при температурах в интервале 600–800°C – от ~815 до ~1005 МПа. Он имел более высокое, чем у другого композита, объемное содержание Al-сплава и, значит, большее содержание интерметаллических соединений, образовавшихся в процессе диффузионной сварки и отжигов.

Испытания на трещиностойкость. Оценка трещиностойкости проводилась при комнатной температуре на образцах прямоугольного сечения размерами 6×3×15 мм с надрезом путем испытаний на трехточечный изгиб в условиях плоской деформации. Нагрузка прикладывалась перпендикулярно плоскости слоев.

Нагрузка прикладывалась со стороны, противоположной надрезу. При испытаниях регистрировалась как текущая нагрузка, так и величина прогиба образца. Это позволяло вычислять величину критического коэффициента интенсивности напряжений K^* и судить о характере разрушения. Исходя из данных, приведенных на рис. 5.23, можно отметить, что образцы композита (Ti–Me)/(Al–Si) разрушались не совсем хрупко. Об этом свидетельствовали ниспадающие ветви зависимостей нагрузка-прогиб. Нагрузка не падала сразу и резко до нуля, а снижалась ступенями, как на рис. 5.23,а, или постепенно в «заторможенном» режиме, как на рис. 5.23,б. Кроме того, свидетельством торможения трещин является характерный максимум экспериментальной кривой с кратковременным спадом нагрузки и следующим за этим подъем, нередко выше первичного максимума.

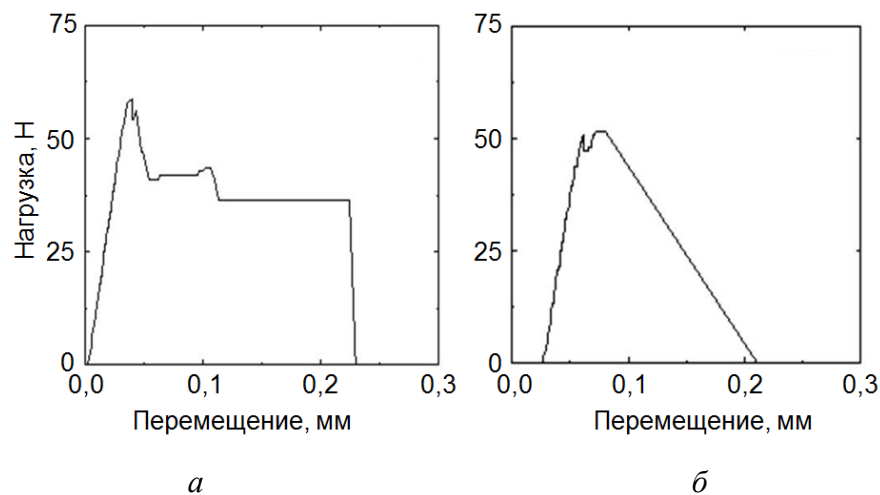


Рисунок.5.23. Экспериментальные кривые нагрузка-прогиб образцов (Ti–Me)/(Al–Si)-композита с отношением $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} = 2,6$ при испытаниях на трещиностойкость

Результаты испытаний (Ti–Me)/(Al–Si)-композита сведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8. Результаты испытаний (Ti–Me)/(Al–Si)-композита ($t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} = 2,6$) на трещиностойкость, K^* – критический коэффициент интенсивности напряжений

п/ п	Образец, мм			Глубина надреза, мм	Нагрузка Р, Н	Трещиностойкость K^* , МПа·м ^{1/2}
	Длина	Высот а	Толщин а			
1	15,0	2,70	2,40	1,35	58,8	6,9

2	15,0	2,65	2,45	1,30	51,6	5,7
3	15,0	2,65	2,55	1,35	57,0	6,5

Достаточно низкие значения коэффициента K^* , равные $6,4 \pm 0,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, могли быть следствием сравнительно небольшого отношения $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$ и, следовательно, достаточно высокого объемного содержания в композите хрупкой фазовой составляющей.

Тестовые *испытания на ползучесть* проводили при температуре 760°C для композита с отношением $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} = 2,6$. Экспериментальные параметры испытуемого образца приведены в табл. 5.9. Описание расчетной части эксперимента см. в разделе 5.1.2.

Таблица 5.9. Исходные данные испытаний на ползучесть. P_1 и P_2 – нагрузки, L – базовая длина, b и h – ширина и высота образца

$t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$	Температура испытаний, $^\circ\text{C}$	L , мм	b , мм	h , мм	P_1 , кГ	P_2 , кГ
2,6	760	12,5	2,1	2,3	15	20

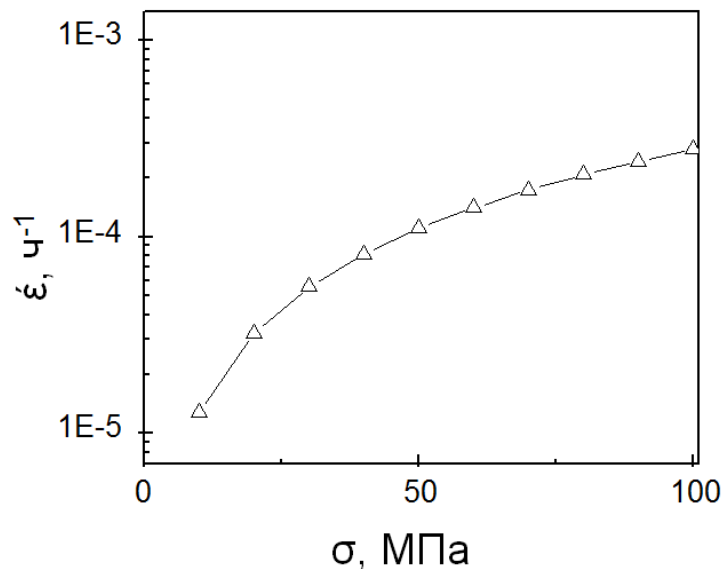


Рисунок. 5.24. Скорость деформации ползучести при растяжении ϵ в зависимости от приложенного напряжения σ при скоростях прогиба v , соответствующих нагрузкам 15 и 20 кГ, для (Ti-Me/Al-Si)-композита с отношением $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}} = 2,6$ при 760°C

Используя методику, описанную в разделе 5.1.2, по экспериментальным зависимостям определяли скорости прогиба v при нагрузках 15 и 20 кГ (табл. 5.8). Затем с использованием выражения (5.1) находили значения базового напряжения σ_n и показателя степени n для испытуемого образца: $\sigma_n = 46,55$ МПа и $n = 1,34$ при константе $\eta_n = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$. И далее уже строили зависимость скорости деформации ползучести при растяжении $\dot{\epsilon}$ от приложенного напряжения σ (рис. 5.24)

Базовое напряжение 46,55 МПа, соответствующее скорости деформации ползучести $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$ или прогибу в 1 мм за 100 ч, характеризует, так называемую, 100-часовую прочность. Для сравнения с композитом Ti/(Al–Si) (см. раздел 5.1.2) определим удлинение Δl стержня длиной $l = 100$ мм, изготовленного из испытуемого материала, за 100 часов: $\Delta l = \dot{\epsilon} \cdot \Delta T \cdot l = 10^{-4} \text{ ч}^{-1} \cdot 100 \text{ ч} \cdot 100 \text{ мм} = 1 \text{ мм}$.

Результат расчета для композита из Ti-сплава на порядок уступает композиту на основе титана Ti/(Al–Si) с отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 1,25 при 700°C. Однако при сравнении надо учитывать, что композит (Ti–Me)/(Al–Si) испытывался при более высокой температуре – 760°C, и отношение $t_{\text{Ti-Me}}/t_{\text{Al-Si}}$ было более чем в два раза выше – 2,6.

В завершение главы сделаем краткий итоговый комментарий по приведенным в сводной таблице 5.10 результатам испытаний на кратковременную прочность всех исследованных композитов как при комнатной, так и при температурах в интервале 700–800°C.

Таблица 5.10. Результаты испытаний Ti/(Al–Si)- и (Ti–Me)/(Al–Si)-композитов на прочность при 3-точечном изгибе

Композиты	Отношение толщин	Температура испытаний, °C	σ_B , МПа
Ti/(Al–Si)	2,5	20 →	1240
		750 →	720
1-й серии	1,25–1,67	20 →	530–535

		750 →	1090–1210
Ti/(Al–Si) 2-й серии	5,0	20 →	–
		700–800 →	800
	3,3	20 →	700
		700–800 →	1150–1350
	1,4	20 →	1410
		700–800 →	1150–1400
(Ti–Me)/(Al–Si)	3,6	20 →	400
		700–800 →	550–725
	2,6	20 →	950
		700–800 →	815–1005

1. Лучшими сочетаниями значений кратковременной прочности при 20 и 700–800°C в каждой из исследуемых серий были композиты с большими объемными содержаниями упрочняющей фазы:

- Ti/(Al–Si)-композиты с отношениями $t_{Ti}/t_{Al} = 1,25$ и $1,67$ 1-й серии,
- Ti/(Al–Si)-композиты с отношениями $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$ и $3,3$ 2-й серии и
- (Ti–Me)/(Al–Si)-композиты с отношением $t_{Ti-Me}/t_{Al-Si} = 2,6$.

2. Но композиты с высокими пределами прочности при температурах 700–800°C имели значительно меньшие прочности, порядка 500–700 МПа, при комнатной температуре.

3. Исключением из этого правила был только композит Ti/(Al–Si) с отношением $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$. Он имел прочность при 20°C, равную 1410 МПа, и 1150–1400 МПа при 700–800°C.

4. Вторым по значениям прочности был (Ti–Me)/(Al–Si)-композит с отношением $t_{(Ti-Me)}/t_{(Al-Si)} = 2,6$: 950 МПа при 20°C и 815–1005 МПа при 700–800°C.

5.4. Выводы по главе 5:

1. Разработан способ твердофазного получения слоистых Ti/(Al–Si)- и (Ti–Me)/(Al–Si)-композитов, где Me – Nb, Zr и Mo, (Al–Si) – сплав алюминия с 2 масс. % Si. В технологических схемах получения композитов использовались: диффузионная сварки под давлением (ДС), пакетная прокатка (ПП) и термической обработки (ТО) композитов. Первая схема состоит из ДС и ТО. Вторая – включает два цикла: ДС + ПП и ДС + ТО. Предпочтительной оказалась 1-я схема. Но удовлетворительную слоистую структуру можно было сформировать уже после одной лишь ДС, варьируя время, температуру и давление. Диффузионная сварка была основным видом воздействия на исходные многослойные пакеты. На выходе всех схем в пакетах формировались монолитные слоистые структуры из чередующихся между собой вязко-пластичных твердых растворов и прочных при комнатной температуре и жаропрочных при повышенных температурах химических соединений металлов с алюминием.

2. Лучшим сочетанием прочности при 20°C и температурах 700–800°C был композит Ti/(Al–Si) с отношением $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$ (t_{Ti} и t_{Al} – толщина исходных фольг Ti и сплава Al–Si). Его предел прочности при 20°C был равен 1410 МПа, при 700–800°C изменялся в пределах от 1150 до 1400 МПа. Оказалось, что композиты с высокими пределами прочности при температурах 700–800°C, имели значительно меньшие их значения при комнатной температуре – 500–700 МПа.

3. Проведены тестовые испытания композитных образцов на трещиностойкость при комнатной температуре и на длительную прочность при температурах 750–800°C.

4. Систематическое отслеживание изменения фазовой структуры сделано для композитов Ti/(Al–Si) 1-й и 2-й серии, основное отличие которых была пакетная прокатка при получении композитов 2-й серии. Из имеющихся экспериментальных данных не отмечено существенного влияния ПП на формирование фазовой

структуры композита. Изменяющимся и влиявшим на фазовую структуру параметром было отношение $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$. Завершающей операцией для всех композитов была термическая обработка при 850°C в течение 10 часов.

Наиболее завершенной структурой обладал композит с отношением $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}}$, равным 5,0. Это соответствовало многослойной структуре с фольгой Al-сплава – самой тонкой из используемых. Композит имел структуру из чередующихся слоев твердого раствора (α -Ti) и соединения Ti_3Al . Предельной противоположностью этому композиту был композит $\text{Ti}/(\text{Al}-\text{Si})$ с $t_{\text{Ti}}/t_{\text{Al}} = 1,4$. В его структуре присутствовал набор из 4-х фаз – (α -Ti), Ti_3Al , TiAl и TiAl_2 . Во всех других, кроме (α -Ti) и Ti_3Al , содержался интерметаллид экви-атомного состава TiAl в виде отдельного слоя или в составе 2-х фазного слоя с Ti_3Al .

5. Из приведенных структурных данных, сделано заключение, что изменение фазовой структуры в композите происходило по законам реактивной диффузии с ограниченными источниками. В нашем случае ограниченным был источник алюминия, которым во всех композитах были фольги его сплава. Толщина фольг Al-сплава с кремнием была во всех пакетах существенно меньше, чем толщина фольг титана или Ti-сплава.

6. Для слоистого композита Ti/Al константа K зависит от разности прочностей фаз вязко-пластичного твердого раствора алюминия в титане и упрочняющей композит фазы – интерметаллической прослойки. Поэтому мы выбрали систему с интерметаллидной составляющей, которая в данном диапазоне не деформируется вообще, является прочной фазой, поэтому и K является здесь наибольшей. K зависит соотношения объемных долей 2 соседних фаз – соотношения доли твердого раствора алюминия в титане или титановом сплаве к доле интерметаллидов (аллюминидов титана).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод пакетной прокатки для получения слоистых деформируемых композитов Nb/Cu и Nb/NbTi, включающий сборку пакета, прокатку в вакууме и прокатку на воздухе. Метод давал возможность получать многослойные композиты металл-металл таких систем как Nb–Cu и Nb–NbTi с толщинами слоев до 5 нм.

2. Экспериментально показано, что деформационному упрочнению слоистых композитов Cu/Nb и Nb/Nb50Ti при прокатке, которое выражается зависимостями твердости HV и предела текучести $\sigma_{0,1}$ от толщины слоев в композите, соответствовали соотношения Холла-Петча, в которых вместо размера зерна использовалась толщина слоя t : $HV = 1688 + 2125/\sqrt{t}$ и $\sigma_{0,1} = 584 + 1032 \times t^{-0,5}$. Показано, что соотношение Холла Петча при прокатке слоистых композитов выполняется в диапазоне толщин слоев от 100 до 5 нм. При этом в интервале толщин слоев 25-20 нм происходит резкое, почти в 6 раз изменение константы К. Из данных анализа кристаллографических текстур слоев меди и ниобия видно, что это соответствует формированию условий, при которых плоскости и направления скольжения в слоях ниобия и меди становятся параллельными с точностью до 5° .

3. Поскольку сплав Nb–50 %Ti является сверхпроводником II-го рода, критическая плотность тока j_c которого является структурно зависящей характеристикой, то представляло фундаментальный научный интерес измерить j_c композита Nb/Nb50Ti во внешнем магнитном поле при параллельной и перпендикулярной ориентации его плоскости прокатки относительно направления внешнего магнитного поля. Оказалось, что наибольшая анизотропия j_c , равная 235, достигалась в лентах толщиной 75 мкм с толщиной NbTi-слоя ~ 10 нм. Конструктивная (инженерная) критическая плотность тока в магнитном поле 6 Тл достигала высокого значения $(4-6) \times 10^4$ А/см², что было прямым следствием закрепления сверхпроводящих вихрей на несверхпроводящих слоях наноразмерной, ~ 10 нм, толщины, которая была порядка размера сверхпроводящего вихря.

4. Получен патент РФ на разработку способа изготовления многослойного ленточного наноструктурного композита на основе сверхпроводящего сплава ниобий-титан. Практическая значимость композита заключается в предназначении его для обмоток сверхпроводящих магнитов.

5. Установлено, что наиболее перспективной технологической схемой изготовления деформируемых слоистых Nb/Cu- и Nb/NbTi-композитов представляется метод многоразовой пакетной прокатки с возможностью или без таковой использовать на начальном этапе прокатку многослойного пакета в вакууме или диффузионную сварку при относительно невысокой температуре для придания пакету монолитности. Преимущества способа:

- простая установка масштабных параметров многослойной структуры,
- возможность задавать направленность структуры,
- получение изделий в виде листов и лент,
- возможность получать почти готовые изделия, либо изделия с малыми технологическими припусками,
- экономия металла,
- относительно низкая стоимость самого метода получения изделий.

К недостаткам метода можно отнести сложность изготовления крупногабаритных изделий.

6. Из данных текстурного анализа следует, что величина константы K в выражении Холла-Петча зависит от совпадения плоскостей скольжения в соседних слоях, что верно для СК типа металл-металл Nb/Cu и Nb/NbTi. В случае СК Ti/Al константа K зависела от разности прочностей вязко-пластичного слоя твердого раствора алюминия в титане и упрочняющей этот композит интерметаллидной прослойки (а значит и от закладываемого соотношения толщин титана к алюминию), что видно из графиков зависимости средних значений кратковременной прочности на изгиб от соотношения толщин слоев титана к алюминию t_{Ti}/t_{Al} .

7. Разработаны технологические схемы получения слоистого Ti/Al-композита из чередующихся слоев Ti-твердого раствора и слоев

интерметаллических соединений титана с алюминием с использованием диффузионной сварки (ДС), пакетной прокатки (ПП) и термической обработки (ТО) композитов. Первая состоит из ДС и ТО. Вторая технологическая схема: ДС + ПП и ДС + ТО. Предпочтительной является первая схема. Более того – удовлетворительную слоистую структуру можно сформировать уже после ДС, изменяя время, температуру и давление, то есть для получения композита с оптимальной структурой и приемлемыми прочностными характеристиками будет достаточно одной ДС.

8. Установлено, что лучшими сочетаниями значений кратковременной прочности при 20 и 700–800°C в каждой из исследуемых серий были: Ti/(Al–Si)-композиты с отношениями $t_{Ti}/t_{Al} = 1,25$ и $1,67$ 1-й серии, $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$ и $3,3$ 2-й серии и (Ti–Me)/(Al–Si)-композиты с отношением $t_{Ti-Me}/t_{Al-Si} = 2,6$. То есть – композиты с большими объемными содержаниями упрочняющей фазы. Но композитам с высокими пределами прочности при температурах 700–800°C свойственно было иметь значительно меньшие прочности при комнатной температуре – порядка 500–700 МПа. Только композит Ti/(Al–Si) с отношением $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$ имел прочность при 20°C, равную 1410 МПа и 1150–1400 МПа при 700–800°C. Вторым по значениям прочности был (Ti–Me)/(Al–Si)-композит с отношением $t_{(Ti-Me)}/t_{(Al-Si)} = 2,6$: 950 МПа при 20 и 815–1005 МПа при 700–800°C.

9. Систематическое отслеживание изменения фазовой структуры сделано для композитов Ti/(Al–Si) 1-й и 2-й серии. Предполагалось, что пакетная прокатка, применявшаяся для получения композитов второй серии, не оказывала существенного влияния на формирование структуры композита. Изменяющимся параметром было отношение t_{Ti}/t_{Al} . Завершающей операцией для всех композитов была термическая обработка при 850°C в течение 10 часов.

Наиболее завершенной структурой обладал композит с отношением t_{Ti}/t_{Al} , равным 5,0. Как и должно быть, это соответствовало многослойной структуре с самой тонкой фольгой Al-сплава. Композит имел структуру из чередующихся слоев твердого раствора (α -Ti) и соединения Ti_3Al . Предельной противоположностью был Ti/(Al–Si)-композит с $t_{Ti}/t_{Al} = 1,4$. В его структуре

присутствовал набор из 4-х фаз – (α -Ti), Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_2$. Надо отметить, что этот композит был единственным из всех. Во всех других, кроме (α -Ti) и Ti_3Al , содержался интерметаллид $TiAl$ в виде слоя или в составе 2-х фазного слоя с Ti_3Al .

Суммируя вышеприведенные наблюдения, можно заключить, что изменение фазовой структуры в композите происходило по классическим законам реактивной диффузии с ограниченным источником одного из элементов, которым в нашем случае является алюминий.

10. Проведены тестовые испытания композитных образцов на трещиностойкость при комнатной температуре и на длительную прочность при температурах 750–800°C.

11. Отмечено, что разрабатываемый метод получения композиционных материалов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими технологическими схемами получения композитов: – возможность на первоначальном этапе задавать преимущественную направленность структуре композита, независимо от его составляющих,

– образование слоистой структуры из пластичных и прочных, но хрупких функциональных слоев, если исходные элементы способны к организации между собой реактивной диффузии,

– возможность масштабного, от макро- до микро- и менее, регулирования толщины структурных составляющих.

Кроме того, – отпадает необходимость в использовании плавильных методов, в том числе и прецизионного литья по выплавляемым моделям, и в разработке для литейных нужд инертных и огнеупорных керамик;

– существует возможность задания нужной формы изделия, используя фигурные пресс-формы, уже на стадии диффузионной сварки пакетов.

Благодарность

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю член-корреспонденту РАН, д.т.н. Карпову Михаилу Ивановичу за всестороннюю помощь, советы и поддержку при выполнении настоящей работы, коллегам Д. В.

Прохорову и Т. С. Строгановой за многолетнюю плодотворную совместную работу.

Автор выражает особую благодарность Коржову Валерию Поликарповичу за неоценимую поддержку, терпение и научные наставления, помощь в обсуждении результатов, а также Кийко Вячеславу Михайловичу за помощь и ценные консультации по проведению высокотемпературных механических испытаний.

Особую благодарность автор выражает Некрасову Алексею Николаевичу (ИЭМ РАН) за помощь в проведении структурных исследований и рентгеноспектральных микроанализов на электронных микроскопах.

Работа была выполнена в дружной и доброжелательной среде коллег из ЛМ ИФТТ РАН. Автор искренне признательна за помощь и искреннюю поддержку своим родным — супругу — П.В. Елистратову и маме — Н.В. Тереховой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Was G. S., Foecke T. Deformation and fracture in microlaminates //Thin Solid Films. – 1996. – Т. 286. – №. 1-2. – С. 1-31.
2. Sanders P. G., Eastman J. A., Weertman J. R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium //Acta materialia. – 1997. – Т. 45. – №. 10. С.4019-4025.
3. Zhu Y. T., Langdon T. G. Influence of grain size on deformation mechanisms: an extension to nanocrystalline materials//Mater. Sci. and Eng. 2005. V. A409. P. 234-242.
4. Трефилов В.И., Мильман Ю. В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев.: Наукова думка,1975.315 с.
5. Sherby O.D., Wadsworth J., Caligiuri R.D., Eiseinstein L.E. "Superplastic bonding of ferrous laminates", Scripta Metallurgica, vol.13, pp.941-946.
6. Vecchio K.S. Synthetic Multifunctional Metallic-Intermetallic Laminate Composites / K.S. Vecchio // Journal of the Minerals, Metals and Materials. – 2005. – № 57 (3). – P. 25–31.
7. Fleischer, R.L. Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential / R.L. Fleischer, D.M. Dimiduk, H.A. Lipsitt // Annual Review of Materials Science. – 1989. – Vol. 19. – P. 231–263.
8. Карпов М. И., Коржов В.П., Внуков В.И., Волков К. Г., Медведь Н.В. Многослойный композит Cu-Fe с нанометрической толщиной слоев Материаловедение № 1, 43 (2005).
9. Карпов М. И., Внуков В.И., Коржов В.П., Желтякова И.С., Колобов Ю. Р. // "Способ изготовления многослойного ленточного наноструктурного композита на основе сверхпроводящего сплава ниобий-титан". Патент РФ №2367043, приоритет 21.08.2008, зарегистрирован 10.09.2009.
10. Карпов М. И., Внуков В.И., Коржов В.П., Желтякова И.С., Колобов Ю. Р. // "Многослойный ленточный наноструктурный композит на основе

сверхпроводящего сплава ниобий-титан”. Патент РФ №2367042, приоритет 21.08.2008, зарегистрирован 10.09.2009.

11. Кужаров А. С., Кужаров А. А. Ещё раз и несколько иначе о металлоплакировании, ФАБО и безызносности //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13. – №. 4-3.

12. [ru.wikipedia.org/wiki/ Плакирование](http://ru.wikipedia.org/wiki/Плакирование)

13. Kunda S., Ghosh M. and etc. ”Duffusion bonding of commercially pure titanium to 304 stainless steel using copper interlayer”, Material Science and Engineering A407 (2005), pp.154-160.

14. Masahashi N., Komatsu K. and etc.”Microstructure and properties of iron aluminum alloy/CrMo steel composite prepared by clad rolling”./Journal of Alloys and Compounds.2004.№379.pp.272-279.

15. Talebian M., Alizadeh M.” Manufacturing Al/steel multilayered composite by accumulative roll bonding and the effects of subsequent annealing on the microstructural characteristics”//Mater.Sci.Eng.2014, № A590.pp.186-193.

16. ITOH I., FUJISAWA K., OTSUKA H. NbTi/Nb/Cu multilayer composite materials for superconducting magnetic shielding: Superconducting performances and microstructure of NbTi layers //Nippon steel technical report. Overseas. – 2002. – №. 85. – С. 118-124.

17. Pozuelo M., Carreno F., Ruano O.A. “Delamination effect on the impact toughness of an ultrahigh carbon-mild steel laminate composite”// Composites Sci. and Technology.2006, №66.pp.2671-2676.

18. Dhib Z., Guermazi N. and etc.”Cladding of low-carbon steel to austenitic stainless steel by hot-roll bonding: Microstructure and mechanical properties before and after welding”// Mat.Sci.Eng.A.2016.№656.pp.130-141.

19. Карпов М. И., Внуков В. И., Волков К. Г., Медведь Н. В., Ходос И. И., Абросимова Г. Е. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев//Материаловедение. 2004. № 1. С. 48-53.

20. Карпов М. И. и др. Изменение структуры при отжиге многослойного композита Cu-Nb с нанометрической толщиной слоев //Материаловедение. – 2004. – №. 2. – С. 47-52.
21. Beyerlein I.J., Mara N.A. and etc.”Interface-driven microstructure development and ultrahigh strength of bulk nanostructured Cu-Nb multilayers fabricated by severe plastic deformation”. // J.Mater.Res..2013, vol.28, № 13, pp.1799-1812.
22. Ekiz E. H. et al. Microstructural evolution of nanolayered Cu–Nb composites subjected to high-pressure torsion //Acta Materialia. – 2014. – Т. 72. – с. 178 -191.
23. Ghalandari L., Moshksar M. M. High-strength and high-conductive Cu/Ag multilayer produced by ARB //Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Т. 506. – №. 1. – С. 172-178.
24. Ghalandari L., Mahdavian M. M., Reihanian M. Microstructure evolution and mechanical properties of Cu/Zn multilayer processed by accumulative roll bonding (ARB) //Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Т. 593. – С. 145-152.
25. Shingu P. H. et al. Nano-scale metal multilayers produced by repeated press-rolling //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 1997. – Т. 235. – С. 35-40.
26. Huang B., Ishihara K. N., Shingu P. H. Preparation of high strength bulk nano-scale Fe/Cu multilayers by repeated pressing-rolling //Journal of materials science letters. – 2001. – Т. 20. – №. 18. – С. 1669-1670.
27. Попова Е. Н. и др. Микроструктура и механизмы упрочнения композитов Cu-Nb //ФММ. – 1997. – Т. 84. – №. 5. – С. 114.
28. Price R. D. et al. Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti–Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Т. 528. – №. 7-8. – С. 3134-3146.
29. www.ru.wikipedia.org/wiki/Сварка_взрывом
30. Shahabi H. S., Eizadjou M., Manesh H. D. Evolution of mechanical properties in SPD processed Cu/Nb nano-layered composites //Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Т. 527. – №. 21-22. – С. 5790-5795.

31. Bataev I. A. et al. Structural and mechanical properties of metallic–intermetallic laminate composites produced by explosive welding and annealing //Materials & Design. – 2012. – Т. 35. – С. 225-234.
32. Bataev I. A. et al. Explosively welded multilayer Ni–Al composites //Materials & Design. – 2015. – Т. 88. – С. 1082-1087.
33. Gloc M. et al. Microstructural and microanalysis investigations of bond titanium grade1/low alloy steel st52-3N obtained by explosive welding //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 671. – С. 446-451.
34. Лысак В. И., Кузьмин С. В. Сварка взрывом. — М.: Машиностроение - 1, 2005. — 543 с. — 500 экз. — ISBN 5-94275-220-6.
35. Kwiecień M., Majta J., Dziedzic D. Shear deformation and failure of explosive welded Inconel-microalloyed steels bimetals //archives of civil and mechanical engineering. – 2014. – Т. 14. – №. 1. – С. 32-39.
36. D. TENCH and J. WHITE: Metall. Trans., 1984, 15A, 2039-2040.
37. Гладковский С. В. и др. Прочность и разрушение металлического композита на основе меди М1 и стали 20 //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – Т. 12. – №. 1-2.
38. Sun X. J., Jie T. A. O., Guo X. Z. Bonding properties of interface in Fe/Al clad tube prepared by explosive welding //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Т. 21. – №. 10. – С. 2175-2180.
39. Adams D. P. et al. Controlling strength and toughness of multilayer films: A new multiscalar approach //Journal of applied physics. – 1993. – Т. 74. – №. 2. – С. 1015-1021.
40. Kaya Y., Kahraman N. An investigation into the explosive welding/cladding of Grade A ship steel/AISI 316L austenitic stainless steel //Materials & Design (1980-2015). – 2013. – Т. 52. – С. 367-372.
41. Luo J. G., Acoff V. L. Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multi-layered composites from elemental foils //Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Т. 379. – №. 1-2. – С. 164-172.

42. Dos Santos C. A., Rodmacq B. Inverted and crossed hysteresis loops in Ag/Ni multilayers //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1995. – Т. 147. – №. 3. – С. L250-L252.
43. Shamsutdinov N. R., Böttger A. J., Tichelaar F. D. The effect of Cu interlayers on grain size and stress in sputtered Fe–Cu multilayered thin films //Scripta materialia. – 2006. – Т. 54. – №. 10. – С. 1727-1732.
44. Adams D. P. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: a critical review //Thin Solid Films. – 2015. – Т. 576. – С. 98-128.
45. Yu C. X. et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ laminated Nb/Nb₅Si₃ composites //Materials Letters. – 2017. – Т. 209. – С. 606-608.
46. Matsubara T. et al. Fabrication of a thick surface layer of Al₃Ti on Ti substrate by reactive-pulsed electric current sintering //Intermetallics. – 2000. – Т. 8. – №. 7. – С. 815-822.
47. Price R. D. et al. Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti–Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Т. 528. – №. 7-8. – С. 3134-3146.
48. Du Y. et al. Laminated Ti-Al composites: Processing, structure and strength //Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Т. 673. – С. 572-580.
49. Карпов М. И., Коржов В. П., Внуков В. И., Волков К. Г., Медведь Н. В. Сверхпроводящий критический ток в наноламинате Cu-Nb//Материаловедение.2005. № 2. С. 43-47.
50. Карпов М. И., Коржов В.П., Внуков В.И., Зверев В.Н. – Получение, механические и сверхпроводящие свойства наноструктурных многослойных композитов Nb/NbTi. – Известия высших учебных заведений. Физика. №3/2, 2010, с.144-150.
51. Karpov M.I. and et al. - Multilayered nanostructural superconducting composites containing Nb-Ti layers. – 17th Plansee Seminar 2009, Vol. 1.RM 73
52. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов: пер. с нем. – Металлургия. - 1969.-655 с.

53. ГОСТ 1497-61. Методы испытания на растяжение. Металлы. Методы механических и технологических испытаний. Издание специальное. М.: Изд-во стандартов, 1970. 304 С
54. Mileiko S.T. "Oxide-fibre/Ni-based matrix composites. III: A creep model and analysis of experimental data", *Composites Sci. and Technology*, 2002, v. 62, No. 2, p. 195-204.
55. Милейко С.Т., Кийко В. М. "Высокотемпературная ползучесть волокнистых композитов с металлической матрицей при переменных напряжениях", *Механика композитных материалов*, 2004, т. 40, №4, с. 523-534.
56. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твёрдого тела // М.: «Наука», 1979, 744 с.
57. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т //М.: Машиностроение. – 1997. – Т. 1. – С. Т2.
58. T. Foecke, D. Vanheerden. *Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials*, TMS, Pitsburg, (1997) p. 193
59. Hebert R.J., Perepezko J.H. "Deformation-induced synthesis and structural transformations in metallic multilayers", *Scripta materialia*, 50 (2004), pp.807-812.
60. M.I.Karpov, V.I.Vnukov, N.V.Medved, K.G.Volkov, I.I.Khodoss *Nanolaminate-bulk multylayered Nb-Cu composite: Technology, Structure, Properties 15-th Intern. Plansee Seminar' 2001, Proceedings*, v.4, p.97 - 107
61. Karpov M.I., Vnukov V.I., Medved N.V., Volkov K.G., Khodoss I.I., *Proc. of 15th International Plansee Seminar, 28 May–1 June, Reutte, Austria, 2001*, G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner (eds.), Plansee Holding AG, Reutte (2001), vol. 1, p. 636–646.
62. Was G. S., Foecke T. *Deformation and fracture in microlaminates //Thin Solid Films*. – 1996. – Т. 286. – №. 1-2. – С. 1-31.
63. T. Foecke, D. Vanheerden. *Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials*, TMS, Pitsburg, (1997) p. 193
64. Бычкова М. И., Барон В.В., Савицкий Е. М. – Влияние термообработки на сверхпроводящие свойства сплавов системы ниобий-титан. – В сб.

“Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников”. М., “Наука”, 1967, с. 48-56.

65. Кунаков Я.Н., Качур Е.В., Пахомов В.Я., Лайнер Д.И. – Влияние термомеханической обработки на сверхпроводящие свойства некоторых сплавов ниобий-титан. – В сб. “Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников”. М., “Наука”, 1967, с. 56-59.

66. Кунаков Я.Н., Качур Е.В., Пахомов В.Я. – Влияние некоторых факторов на сверхпроводящие свойства сплавов ниобий-титан. – В сб. “Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников”. М., “Наука”, 1967, с. 59-63.

67. Бычкова М.И., Барон В.В., Савицкий Е.М., Сударева С.В., Буйнов Н.Н. – Влияние времени и температуры отпуска на строение и сверхпроводящие свойства рекристаллизованного и деформированного сплава ниобия с 75 атомн.% титана. – В сб. “Физико-химия, металловедение и металлофизика сверхпроводников”. М., “Наука”, 1969, с. 76-86.

68. Скворцова И. Л., Тарараева Е.М., Шмидт В. В., Раевский И.И. – Влияние термической обработки на критические токи двойных сплавов ниобия с цирконием и титаном. – В сб. “Сверхпроводящие сплавы и соединения”. М., “Наука”, 1972, с. 101-111.

69. Бычков Ю. Ф., Гончаров И. Н., Хухарева И.С. – Влияние структурного состояния на сверхпроводящие свойства сплавов циркония с 20-25% Nb. – В сб. “Металловедение и металлофизика сверхпроводников”. М., “Наука”, 1965, с. 44-52.

70. Савицкий Е. М., Барон В.В., Гончаров И. Н., Бычкова М. И., Хухарева И.С., Петрова Л.В. – Критические характеристики сверхпроводящих сплавов марки НТ-1 в широком интервале магнитных полей при различных температурах. – В сб. “Физико-химия, металловедение и металлофизика сверхпроводников”. М., “Наука”, 1969, с. 69-75.

71. Карпов М. И. и др. Микроструктура и критическая плотность тока ленточных композитов с наноразмерными слоями из сверхпроводящих сплавов Nb–Ti //Физика и техника высоких давлений. – 2008.

72. Карпов М. И. и др. Механические свойства наноструктурных многослойных композитов Nb/Nb-31масс.% Ti //Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. – 2010. – №. 55.

73. Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Терехова И.С. и др. Особенности структуры и упрочнение при прокатке наноструктурного многослойного композита Nb-NbTi. // Деформация и разрушение материалов, 2008, №6 с.18

74. Cooley L. D., Lee P. J., Larbalestier D. C. Flux-pinning mechanism of proximity-coupled planar defects in conventional superconductors: Evidence that magnetic pinning is the dominant pinning mechanism in niobium-titanium alloy //Physical Review B. – 1996. – Т. 53. – №. 10. – С. 6638.

75. Неклюдов И. М., Белоус В.А., Воеводин В. Н., Диденко С. Ю., Ильченко Н.И., Диденко Ю.С. Перспективы производства и использования металлических микроламинатов, получаемых вакуумной прокаткой. // Вопросы атомной науки и техники.2010. №5, с.89.

76. И. А. Баранов, Ю. Ф. Бычков, В.П. Коржов, В. А. Мальцев, М.П. Славгородский, Р. С. Шмулевич, в сб.: Сверхпроводящие сплавы и соединения, Наука, Москва (1972), с. 140–147.

77. Баранов И. А., Бычков Ю. Ф., Коржов В.П., Мальцев В.А., Славгородский М.П., Шмулевич Р.С. «Влияние родия на сверхпроводящие свойства циркония и некоторых его сплавов». В кн. «Сверхпроводящие сплавы и соединения», 1972, М.: Изд-во «Наука», с. 140–147.

78. Шмидт В. В. «Теория сверхпроводников с высокими критическими полями и токами». В кн. «Металловедение и металлофизики сверхпроводников», 1965, М.: Изд-во «Наука», с. 17–28.

79. Карпов М. И., Коржов В.П., Внуков В.И., Зверев В. Н., Терехова И. С. Анизотропия плотности сверхпроводящего критического тока в слоистых наноструктурных композитах, содержащих слои сплава Nb-50%Ti. Материаловедение. 2008. № 6. С. 35-39.

80. Рудицин М.Н., Артемов П. Я., Любошиц М.И. Справочное пособие по

сопротивлению материалов / Минск: Высшая школа, 1970. – 628 с.

81. Junkeun Oh, Lee W.C. and etc.” Microstructural Analysis of Multilayered Titanium Aluminide sheets fabricated by hot rolling and heat treatment”// Metallurgical and materials Transactions A.2002. vol. 33A.pp.3649-3659.

82. Yang Y., Wang D., Lin J. and etc.”Evolution of structure and fabrication of Cu/Fe multilayered composites by a repeated diffusion-rolling procedure”. // Mat. And Design.2015, №85, pp.635-639.

83. Quelennec X. et al. Homogeneous Cu–Fe supersaturated solid solutions prepared by severe plastic deformation //Philosophical Magazine. – 2010. – Т. 90. – №. 9. – С. 1179-1195.

84. Рыбин В. В. и др. Структура переходной зоны при сварке взрывом (титан-орторомбический алюминид титана) //Сварка и диагностика. – 2010. – №. 3. – С. 26-31.

85. Misra A. et al. Structure and mechanical properties of Cu-X (X= Nb, Cr, Ni) nanolayered composites //Scripta Materialia. – 1998. – Т. 39. – №. 4-5. – С. 555-560.

86. Cavaleiro A. J. et al. The effect of heating rate on the phase transformation of Ni/Ti multilayer thin films //Vacuum. – 2017. – Т. 139. – С. 23-25.

87. Foecke T., Kramer D. E. In situ TEM observations of fracture in nanolaminated metallic thin films //International journal of fracture. – 2003. – Т. 119. – №. 4. – С. 351-357.

88. Schuller I. K. New class of layered materials //Physical review letters. – 1980. – Т. 44. – №. 24. – С. 1597.

89. Gavens A. J. et al. Fabrication and evaluation of Nb/Nb 5 Si 3 microlaminate foils //Metallurgical and Materials Transactions A. – 1999. – Т. 30. – №. 11. – С. 2959-2965.

90. Bunshah R. F. et al. Structure and property relationships in microlaminate Ni-Cu and Fe-Cu condensates //Thin Solid Films. – 1980. – Т. 72. – №. 2. – С. 261-275.

91. Du Y. et al. Laminated Ti-Al composites: Processing, structure and strength //Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Т. 673. – С. 572-580.

92. Wang D. et al. Interface of Mo–Cu laminated composites by solid-state bonding //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Т. 51. – С. 239-242.
93. Peng L. M., Li H., Wang J. H. Processing and mechanical behavior of laminated titanium–titanium tri-aluminide (Ti–Al₃Ti) composites //Materials science and engineering: A. – 2005. – Т. 406. – №. 1-2. – С. 309-318.
94. Lyu S. et al. Simultaneously achieving high tensile strength and fracture toughness of Ti/Ti-Al multilayered composites //Intermetallics. – 2017. – Т. 90. – С. 16-22.
95. Ogum H. et al. Flux pinning in Nb-Ti based nanoscale superconducting multilayers //IEEE transactions on applied superconductivity. – 2001. – Т. 11. – №. 1. – С. 3804-3807.
96. Beloshenko V. A. et al. Structure and magnetic properties of Cu-Fe fiber composites obtained using packet hydrostatic extrusion //Technical Physics. – 2009. – Т. 54. – №. 12. – С. 1790.
97. Wu Y. et al. Microstructure and mechanical behavior of a Mg AZ31/Al 7050 laminate composite fabricated by extrusion //Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Т. 640. – С. 454-459.
98. Карпов М. И. и др. Особенности пластической деформации многослойного композита Cu-Nb при прокатке //Деформация и разрушение материалов. – 2007. – №. 11. – С. 2-6.
99. Савицкий Е. М. и др. Металловедение сверхпроводящих материалов //Изд-во «Наука. – 1969. Металловедение сверхпроводящих материалов. М.: Наука. 1969.
100. Шмидт В. В. Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО. 2000.
101. Warnes W. H., Faase K. J., Norris J. A. Multilayer Nb-Ti for use as model superconducting microstructures //Advances in Cryogenic Engineering Materials. – Springer, Boston, MA, 1996. – С. 1143-1150.

102. Liu X. H. et al. Superconducting properties of Nb50Ti/Cu superconducting composites with different forms of artificial pinning centre //Physica C: Superconductivity. – 2003. – T. 392. – C. 1048-1052.
103. Liu X. H. et al. Enhanced critical current density in multifilamentary NbTi/Cu superconductors with highly aligned artificial pinning center //Physica C: Superconductivity. – 2004. – T. 412. – C. 1244-1250.
104. Karpov M. I. et al. Nanolaminate-bulk multilayered Nb-Cu composite: technology, structure, properties. – na, 2001.
105. Lesuer D. R. et al. Mechanical behaviour of laminated metal composites //International Materials Reviews. – 1996. – T. 41. – №. 5. – C. 169-197.
106. Wright E.S., Levitt A.P. Laminated Metal Composites // Metallic Matrix Composites. – 2016. – C.37-99.
107. Kaufman, J. G. (1967). Fracture Toughness of 7075-T6 and-T651 Sheet, Plate, and Multilayered Adhesive-Bonded Panels. *Journal of Basic Engineering*, 89(3), 503-507.
108. Alic, J. A., & Danesh, A. (1978). Fracture of laminates combining 2024-T3 and 7075-T6 aluminum alloys. *Engineering Fracture Mechanics*, 10(2), 177-186.
109. T. M. OSMAN: MS thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, OH, 1993.
110. Bucci, R. J., Mueller, L. N., Vogelesang, L. B., & Gunnink, J. W. (2012). ARALL laminates. Aluminium alloys—contemporary research and applications. *Treatise on materials science and technology*, 31, 295-322.
111. Embury J. D. et al. The fracture of mild steel laminates //AIME MET SOC TRANS. – 1967. – T. 239. – №. 1. – C. 114-118.
112. A. J. VAZQUEZ and J. J. DAMBORENEA: Process. Adv. Mater.,1991, 1, 55-60.
113. M. SARIKAYA, K. E. GUNNISON, M. YASREBI, D. M. MILIUS, and I. A. AKSAY:in Proc. of the American Society for Composites, 5th Technical Conf.; June 1990, East Lansing, MI, 176-183; Lancaster, PA, Technomic Publ.

114. A. BOSE: in 'Particulate materials and processes', Vol. 9, (ed. J. M. Capus and R. M. German), 57-67; 1992, Princeton, NJ, American Powder Metallurgy Institute.
115. R. D. GOOLSBY: in Proc. 1978 Int. Conf. on 'Composite materials'. Toronto, ON, 941-960; 1978, Warrendale, PA, TMS.
116. Ellis L. Y., Lewandowski J. J. Effects of layer thickness on impact toughness of Al/AlSiCp laminates //Materials Science and Engineering: A. – 1994. – T. 183. – №. 1-2. – С. 59-67.
117. D. E. ALMAN and J. A. HAWK: in 'Light weight alloys for aerospace applications III', (ed. E. W. Lee et al.), 531-544; 1995, Warrendale, PA, TMS.
118. C. K. SYN, S. STONER, D. R. LESUER, and o. D. SHERBY: in 'High performance metal and ceramic composites', (ed. K. Upadhyaya), 125-136; 1994, Warrendale, PA, TMS.
119. K. K. CHAWLA and c. E. COLLARES: in Proc. of Int. Conf. on Composite materials. 1237-1245; 1978, Warrendale, PA, TMS.
120. I. D. CHOI, D. K. MATLOCK, and D. L. OLSON: Metall. Trans., 1990, 21A, 2513-2520.
121. J. A. FORSTER, S. JRA, and A. AMATRUDA: JOM, 1993, 45, (6), 35-38.
122. J. A. JIMENEZ, O. A. RUANO, O. M. SMIRNOV, and o. D. SHERBY: Mater. Charact., 1991, 27, 141-145.
123. T. W. BARBEE, Jr: in 'Physics, fabrication and application of multilayer structures', (ed. P. Dhez and C. Weisbuch), 17-32; 1988, New York, Plenum Press.
124. R. G. ROWE, D. W. SKELLY, M. LARSEN, J. HEATHCOTE, G. LUCAS; and G. R. ODETTE: in 'High temperature silicides and refractory alloys', (ed. R. G. Rowe et al.), 461-472; 1994, Pittsburgh, PA, MRS.
125. M. WU, J. J. ZHANG, W. H. HUNT, Jr, J. J. LEWANDOWSKI, and E. J. LAVERNIA: in 'Processing and fabrication of advanced materials 4', (ed. J. J. Moore and T. S. Srivatsan); 1995, Warrendale, PA, TMS.
126. K. MULLER, D. RUPPIN, and D. STOCKEL: Metall, 1985, 39, 26-33.
127. Амоненко В. М. и др. Получение биметаллов прокаткой в вакууме и их свойства //Цветные металлы. – 1966. – №. 12. – С. 78-81.

128. Мэттьюз Ф. Механика и технология композитных материалов / Ф. Мэттьюз, Р. Роллингс. – М. : РИЦ Техносфера, 2003. – 320 с.
129. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учеб. пособие / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – М. : Университетская книга ; Логос, 2002. – 400 с.
130. Karpov M.I., Gnessin B.A., Vnukov V.I., Terekhova I.S1., Khodos I.I. «Crystallographic texture and hardening upon cold rolling multilayered composites with nanometric layers thickness», *Metalurgija*, v.43, N3, p.248
131. Французский патент, кл. B216, № 1459941, 1966.
132. Голованенко С. А., Меандров Л. В. Производство биметаллов //М.: Металлургия. – 1966. – С. 8.
133. Потапов И. Н., Лебедев В. Н., Кобелев А. Г. Слоистые металлические композиции //М.: Металлургия. – 1986. – Т. 216. – С. 1.
134. Ковтунов А. И., Мямин С.В., Семистенова Т.В. Слоистые композиционные материалы. // Учебное пособие. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. – 75 с.
135. Чарухина К.Е., Голованенко С. А., Мастеров В.А., Казаков Н.Ф. Биметаллические соединения. // М. «Металлургия». – 1970. – 280 с.
136. Кобелев А.Г., Потапов И.Л., Кузнецов В.В. Технология слоистых металлов // Учебн. пособие. - М.: Металлургия. - 1991. - 248 с.
137. Гуревич, Л.М. Теоретические и технологические основы создания слоистых металло-интерметаллидных титано-алюминиевых композитов: дис. д-ра техн. наук: 05.16.09: защищена 12.12.13 / Л. М. Гуревич. – Волгоград, 2013. – С. 220–230.
138. Misra A., Demkowicz M.J., Zhang X., Hoagland R.G. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites // *JOM*. - 2007. - P.62-65.
139. Karasek K.R., Bevk J. High temperature strength of in situ formed Cu-Nb multifilamentary composites // *Scripta Met.* - 1979. - 13;4. - P.259-262.

140. Spitzig W. A., Pelton A.R., Laabs F.C. Characterization of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-Nb composites // *Acta Met.* - 1987. - 35; 10. - P.2427-2442.
141. Verhoeven J.D., Downing N.L., Chumbley L.S., Gibson E.D. The resistivity and microstructure of heavily drawn Cu-Nb alloys // *J. Appl. Phys.* - 1989. - 65. - №3. - P.1293-1301.
142. Клименко Д. Н., Колобов Ю. Р. Исследование микроструктуры слоистых нанокompозитов системы Cu/Nb методами просвечивающей электронной микроскопии // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика.* – 2012. – Т. 29. – №. 23 (142).
143. Козлов Э. В. и др. Структура зерен поликристаллического агрегата мезо- и микроуровня, соотношение Холла-Петча и стадии деформационного упрочнения // Кемерово: Изд-во Кузбасского гос. тех. ун-та. – 2008.
144. Th. Massalski “Binary Alloy Phase Diagrams”, Second Edition, ASM Intern., The Materials Inf. Soc., 1996
145. Махненко В.И., Миленин А.С.– Математическое моделирование процессов реакционной диффузии при сваркопайке нахлесточных соединений типа титан- алюминий. – // «Автоматическая сварка», 10/2007, с.5-9.
146. O.V. Cherny, N.V. Andrievskaya, V.O. Ilicheva, G.E. Storozhilov, P.J. Lee, A.A.Squitieri “The microstructure and critical current density of Nb-48 wt% Ti superconductor with very critical current”, *Proceedings of the International Cryogenic Materials Conference – ICMC 2002*, vol. 48, p. 883-890
147. X.H. Liu, L .Zhou, X.Z. Wu, B.Q. Fu, F.Y. Wang, P.X. Zhang, Y. Feng, A. Suplice, R. Tournier, E. Mossang “Superconducting properties of Nb50Ti/Cu superconducting composites with different forms of artificial pinning centre”, *Physica C*, v. 392-396, (2003), p. 1048-1052
148. X.H. Liu, A. Suplice, E. Mossang, R. Tournier, T. Fournier, L .Zhou, X.Z. Wu, B.Y. Xie, B.Q. Fu, F.Y. Wang, P.X. Zhang, Y. Feng “Enhanced critical current density in multifilamentary NbTi/Cu superconductors with highly aligned artificial pinning center”, *Physica C*, v. 412-414 (2004), p. 1244-1250.

149. M.I. Karpov, V.I. Vnukov, N.V. Medved, K.G. Volkov, I.I. Khodoss
Nanolaminate-bulk multilayered Nb-Cu composite: Technology, Structure, Properties
15-th Intern. Plansee Seminar' 2001, Proceedings, v.4, p.97 - 107

150. M.I. Karpov, B.A. Gnassin, V.I. Vnukov, N.V. Medved, V.P. Korzhov,
G.E. Abrosimova, I.M. Khodoss, "The formation of the structure and mechanical
properties of multy-layered metallic composites with nanometrical layers thickness",
Proceedings of 16-th International Plansee-Seminar 2005 Reutte, Tirol, Austria, v.1,
p.785-795

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2367042

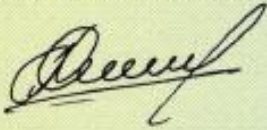
**МНОГОСЛОЙНЫЙ ЛЕНТОЧНЫЙ
НАНОСТРУКТУРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ
СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СПЛАВА НИОБИЙ-ТИТАН**

Патентообладатель(ли): *Учреждение Российской академии наук
Институт физики твердого тела РАН (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2008134179
Приоритет изобретения **21 августа 2008 г.**
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **10 сентября 2009 г.**
Срок действия патента истекает **21 августа 2028 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2367043

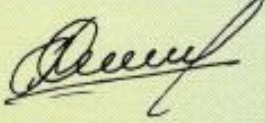
**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО
ЛЕНТОЧНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СПЛАВА
НИОБИЙ-ТИТАН**

Патентообладатель(ли): *Учреждение Российской академии наук
Институт физики твердого тела РАН (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № **2008134180**
Приоритет изобретения **21 августа 2008 г.**
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **10 сентября 2009 г.**
Срок действия патента истекает **21 августа 2028 г.**

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам*


 **Б.П. Симонов**