

УДК 539.213.536

Особенности структурообразования в системе свинец – медь при интенсивных динамических нагрузках

**А.К. Абкарян^{а*}, Р.Б. Абылкалыкова^б,
В.А. Падар^а, Ф.М. Носков^а, А.А. Калитова^б,
Г.М. Дюсупова^б, Г.Б. Мухаметхан^б**

^а*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

^б*Восточно-Казахстанский государственный университет
им. С. Аманжолова (ВКГУ),
Республика Казахстан 070002, Усть-Каменогорск,
ул. 30-й Гвардейской дивизии, 34*

Received 21.08.2013, received in revised form 07.08.2013, accepted 14.10.2013

Исследована возможность образования метастабильных фаз на границе раздела двух металлов с ограниченной растворимостью (Cu-Pb). Показано, что такие фазы могут являться продуктами твердофазных реакций, проходящих при высоких давлениях.

Ключевые слова: механохимические процессы, твердофазные реакции, пластическая деформация, динамическое нагружение, массоперенос, электронная микроскопия, рентгеноспектральный анализ, аномально быстрая диффузия, теория сдвиговой деформации.

Введение

Исследование физико-химических процессов, происходящих в зоне контакта свинец – медь при интенсивных динамических нагрузках, представляет существенный интерес. Это связано, например, с кабельной промышленностью. Токопроводящие элементы конструкции кабелей были выполнены из меди, а металлическая оболочка – из свинца или сплавов на основе свинца.

Известно, что нерастворимые в равновесных условиях металлы под действием динамических нагрузок могут иметь достаточно широкую область растворимости [1, 2]. В неравновесных условиях, создаваемых динамическими нагрузками, возникают неравновесные структуры, возможность существования которых описывается неравновесной термодинамикой и, в частности, теорией локальных равновесий. В этой теории температура, давление и концентрация являются функциями координат и времени. Экстенсивные переменные – эн-

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: abkaryan_artur@mail.ru

тропия, внутренняя энергия, масса – описываются соответствующими плотностями. Неравновесное состояние системы может характеризоваться временем его релаксации. В процессе релаксации к равновесному состоянию возможно появление самоорганизующихся структур или новых фаз.

В работах С.Н. Журкова [3] определяется время долговечности изделия металлических сплавов τ в зависимости от температуры, механических нагрузок, а также от энергии активации релаксации, которая связана с химическим составом сплава

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma' \sigma}{RT},$$

где U_0 – начальная энергия активации (E_a); γ' – структурно-чувствительная константа материала; σ – механическое напряжение; τ_0 – предэкспоненциальный множитель, равный по порядку величины периоду тепловых колебаний атомов; T – температура; $R = kN_A$; где N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана [3].

Л. Такас [4] анализирует уравнение Журкова, считая τ временем релаксации. Он оценил вклад механических напряжений в процесс структурообразования при механохимических реакциях и определил, что при высоких температурах релаксация структуры описывается формулой Аррениуса. Если $\gamma' \sigma \ll E_a$, то процесс описывается уравнением Аррениуса

$$\tau(T) = A \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right),$$

где A – коэффициент, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул [6].

В случае же низких температур и высоких давлений, когда $\gamma' \sigma \geq E_a$, процесс структурной релаксации сводится к чисто механохимическому процессу [4].

Л. Ландау и Е. Лившиц [5] показали, что при частотах приложения напряжения порядка $\omega \sim 1/\tau$ должно выполняться равенство $\eta \sim \tau \mu$, где η – вязкость жидкого состояния, μ – модуль сдвига твердого состояния вещества, τ – время приложения нагрузки. Рассматривая проблемы очень вязких жидкостей и хрупких твердых тел, они пришли к выводу, что при больших скоростях приложения нагрузки хрупкое твердое тело может вести себя как вязкая жидкость.

В работах [6, 7] рассмотрены неравновесные процессы с помощью теории локальных равновесий с привлечением методов молекулярной динамики. Авторам удалось показать, что макроскопическая деформация является результатом микроскопических сдвигов за счет кооперативного движения атомов в мезоскопических областях. Ими предложена модель перестройки групп атомов при низких температурах. Механизм, обеспечивающий такую перестройку, – это движение сдвиговой трансформационной зоны. Данная модель названа супер-Аррениусовской релаксацией.

Таким образом, авторами [6, 7] фактически объединяются модели Журкова, Ландау-Лившица и Такаса-Аррениуса. Если у Журкова время релаксации соответствует периоду тепловых колебаний решетки, то в модели, предложенной в [6, 7], это время соответствует времени переключения химических связей с вероятностью:

$$R_{\pm} = R_0 e^{\frac{\pm \alpha \sigma}{P}},$$

где R_{\pm} – вероятность переключения химических связей в двух противоположных направлениях, R_0 – коэффициент, который становится равным R_{\pm} , если α – коэффициент внутреннего трения становится равным нулю, σ – локальная нагрузка, P – внешнее давление.

Из модели следует, что структурообразование в неравновесных материалах при низких значениях температуры и высоких значениях давления может происходить как релаксация. Свободное движение атомов может быть реализовано за счет преодоления активационного барьера в результате большого градиента давления в локализованных областях. Продвижение сдвиговой трансформационной зоны может приводить к расширению области растворимости практически нерастворимых компонентов и к образованию новых фаз.

Согласно работам М. Старостенкова [8] скорость продвижения краудсионных кластеров может превышать в 1,5-2 раза скорость звука в металле.

Следует обратить особое внимание на роль свободного объема, который Журковым определен как некоторый структурно-чувствительный параметр γ' . В работах [6, 7, 9] свободный объем определяется как активационный объем, необходимый для смещения атома на критическое расстояние, при достижении которого происходит переключение химической связи.

В результате большого свободного объема и больших давлений (например, в случае кумулятивной струи) должно происходить либо образование новой фазы, либо расширение области растворимости нерастворимых компонентов. В случае маленького свободного объема и больших давлений (процесс ударной нагрузки при низких температурах) продукты механохимических реакций должны быть другими.

Целью данной работы было исследование продуктов реакций структурообразования в зоне контакта образцов меди и свинца при различных условиях динамических нагрузок.

В соответствии с диаграммой состояний «железо – медь» образование твердых растворов или промежуточных фаз при температурах до 600 °С невозможно [10]. В представленной работе обнаружены соединения железа с медью, полученные под действием динамических нагрузок при температурах, не превышающих 600 °С.

Методика эксперимента

Вырезанные в виде пластинок образцы меди и свинца размерами 0,1×10×20 мм совмещали друг с другом и с помощью установки наковален Бриджмена сдавливали их в течение 20 мин после предварительного нагрева при температуре 600 °С. Образцы прочно соединялись в результате твердофазной реакции, инициированной механической нагрузкой и температурой. Фазовая диаграмма растворимости свинца в меди указывает на ограниченную растворимость свинца в меди в жидком состоянии и полную нерастворимость – в твердом. Предел растворимости свинца в меди при температуре 600 °С, определенный на основании микроскопического и рентгеновского анализов, не превышает 0,09 % (ат.), а растворимость меди в свинце не превышает 0,023 % (ат.) [11].

Для исследования продуктов твердофазных реакций в системе Cu-Pb были использованы методы электронной микроскопии и микроанализа.

Поскольку электронная микроскопия даёт сведения о локальной структуре, то для выявления общей картины фазового состава продуктов превращения был проведен рентгеноспектральный анализ.

Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов в наковальне Бриджмена проходила механохимическая реакция при комнатной температуре, в результате которой пластинки меди прочно связались с пластинками из свинца. После проведения эксперимента образец свинца отделяли от меди. Для исследования продуктов механохимических реакций в образцах меди при его совместной деформации со свинцом проводили исследования химического состава и микроструктуры поверхности.

На рис. 1а, б представлены картины, полученные в сканирующем электронном микроскопе от пластинки меди, отделенной от свинца после прохождения механохимической реакции. Перед началом осадки пластинки были отполированы. После прохождения твердофазного взаимодействия поверхности обоих дисков стали шероховатыми и неоднородными, что видно на изображениях рис. 1.

На рис. 2 приведена картина рентгеновского спектра от поверхности образца Pb после твердофазной реакции. Химический состав продуктов реакции исследовали методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Из рентгеновских спектров можно видеть, что после прохождения реакции на поверхности меди произошло перераспределение компонентов и в достаточно большом количестве выявлен свинец.

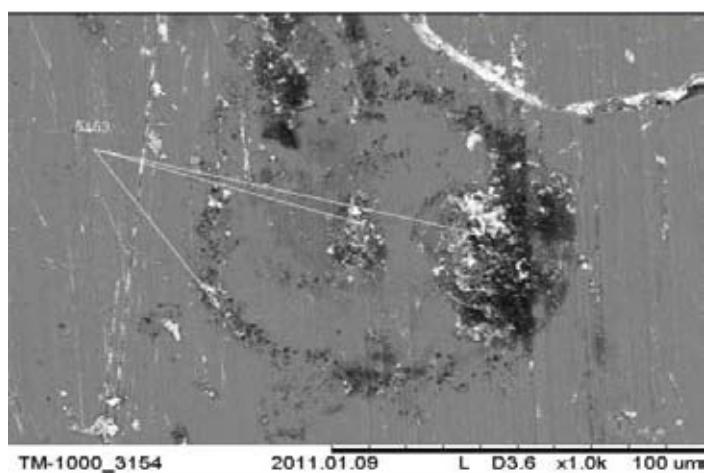
На основании расшифровки картин рентгеновского спектра было обнаружено $Cu > 28,7 \%$, $Pb > 71,3 \%$, что явно превышает предел растворимости меди и свинца. При низкой температуре в результате механохимической реакции, инициированной динамической нагрузкой, достигнута взаимная растворимость металлов (Cu, Pb) друг в друге.

На спектре видно присутствие меди на внутренней поверхности полости. Количественное соотношение компонентов меди и свинца представлено в табл. 1.

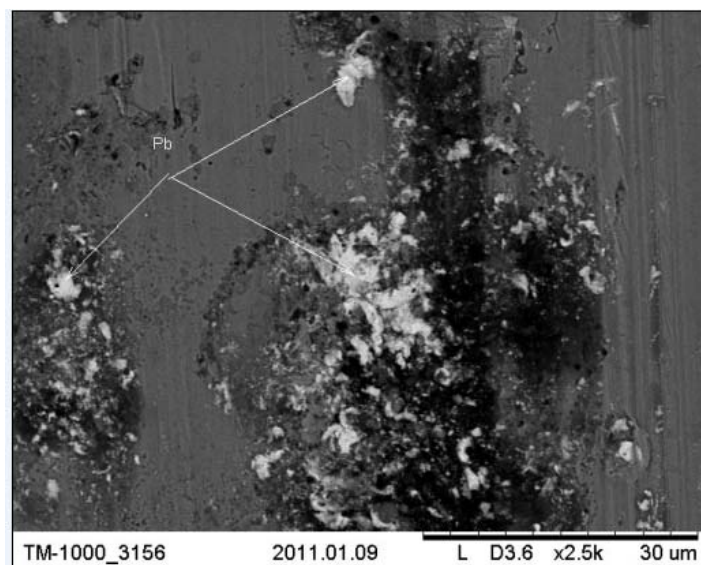
Образование новых фаз произошло за счет перераспределения составляющих компонент сплава, которое может быть осуществлено только диффузией. Но классическая диффузия требует времени для ее протекания, а при пластической деформации, как правило, нагрузки воздействуют очень непродолжительно. Следовательно, для образования новых фаз в таких условиях в сплавах должна иметь место аномальная диффузия.

Согласно [1, 2] с повышением давления диффузионные процессы, как правило, замедляются. Тем не менее скорость твердофазных реакций с повышением давления возрастает.

Авторы [3] считают, что обычный механизм диффузии за время 10^{-5} - 10^{-7} с не может привести к образованию частиц новой фазы, достигающих на практике размеров 0,1 и более мм. По их мнению, с помощью экспериментов по действию сверхвысоких статических давлений в сочетании со сдвигом сдавленного образца можно найти механизм аномально быстрой диффузии. Вся роль сдвиговых деформаций авторы [3] сводят к аккумулярованию в веществе энергии, что, в свою очередь, помогает преодолевать активационный барьер между исходным и конечным состояниями вещества. Ширина фронта ударной волны (область между исходным и конечным ударно-сжатым состоянием вещества) составляет величину свободного пробега в газах и, по-видимому, величину межатомных расстояний в твердых телах.



а



б

Рис. 1. Изображение в сканирующем микроскопе пластины меди после отделение ее от свинца, X600, линиями указаны места определения химического состава (а); электронно-микроскопическое изображение фрагмента рис. 1а X1400 (б)

Проникновение атомов меди в свинец произошло, на наш взгляд, в результате восходящей диффузии, инициированной механическими нагрузками, разрывающими материалы по винтообразной стенке кратера. Для описания проходящих процессов восходящей диффузии в данной статье предлагается модель движения сдвиговой трансформационной зоны по винтовой траектории со скоростью, позволяющей переключать химические связи. Такая скорость сравнима со скоростью звуковой волны в металлах и равна от 2 до 5 км/с.

Ранее Мерером [4] была предложена модель направленной диффузии по дислокационным трубам, диаметр которых составляет несколько ангстрем. Мы считаем, что движение атомов под ударной нагрузкой должно происходить не по прямой, а по винтовой трубе. Согласно тео-

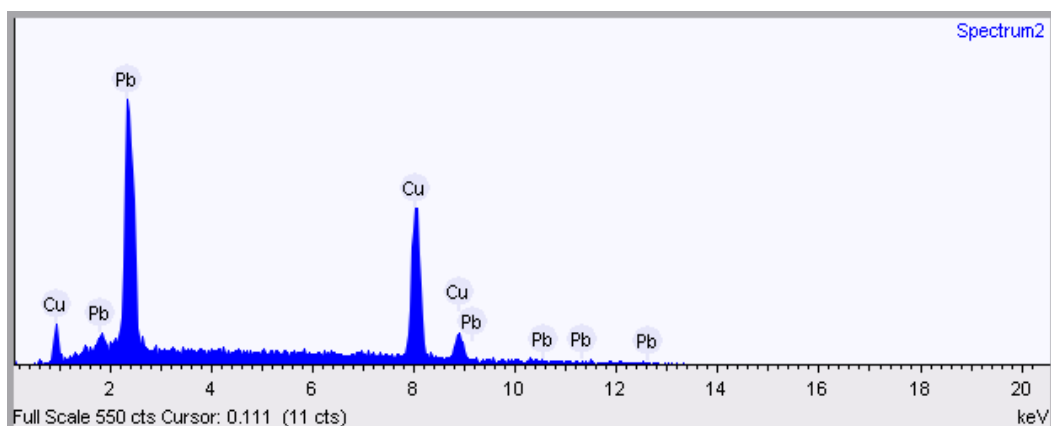


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр, полученный в сканирующем электронном микроскопе от края каверны темплета

Таблица 1. Химический состав, полученный в сканирующем электронном микроскопе от края каверны

Название	Cu	Pb
Содержание, %	28,7	71,3

рии Томпсона [5] при критических нагрузках, сосредоточенных в областях локализации деформации, в процессах сдвига атомных плоскостей всегда возникает их внутренний изгиб, затем поворот. В наших предыдущих работах в электронном микроскопе мы наблюдали многочисленные изгибные контуры, которые свидетельствуют о внутреннем изгибе атомных плоскостей [6]. Согласно [7] в металлах редко возникают дисклинации, являющиеся результатом поворота атомных плоскостей. Основной механизм сдвиговой деформации – это движение дислокаций.

На рис. 3 и в табл. 2 представлена расшифровка рентгенограммы на базе данных ISTM (карта № 00-046-1037), из которой видно, что механическое воздействие способствовало протеканию химической реакции свинца с медью с образованием неизвестных структур наряду с известными линиями свинца.

В работах [8] показано, что в областях скопления дислокаций, во-первых, не может быть правильного периодического расположения атомов, во-вторых, происходит образование жидкоподобного и даже газообразного состояния в областях локализации напряжения.

Автор [7] приводит оценку энергии дисклинаций $E_{\Omega} \sim \mu H^2 \Omega^2$ (E_{Ω} – упругая энергия дисклинации на единицу ее длины, H – характерный размер тела, Ω – угол поворота). И это энергия образования дисклинаций составляет тот же порядок, что и энергия образования жидкотекучего состояния.

Таким образом, восходящая диффузия может проходить благодаря схеме сдвиг-поворот на микроуровне. Известен механизм сдвиг-поворот на мезоуровне [9]. Концепция сдвиговой трансформационной зоны – это макроскопическая деформация, является результатом микроскопических смещений за счет кооперативного движения атомов в мезоскопических областях.

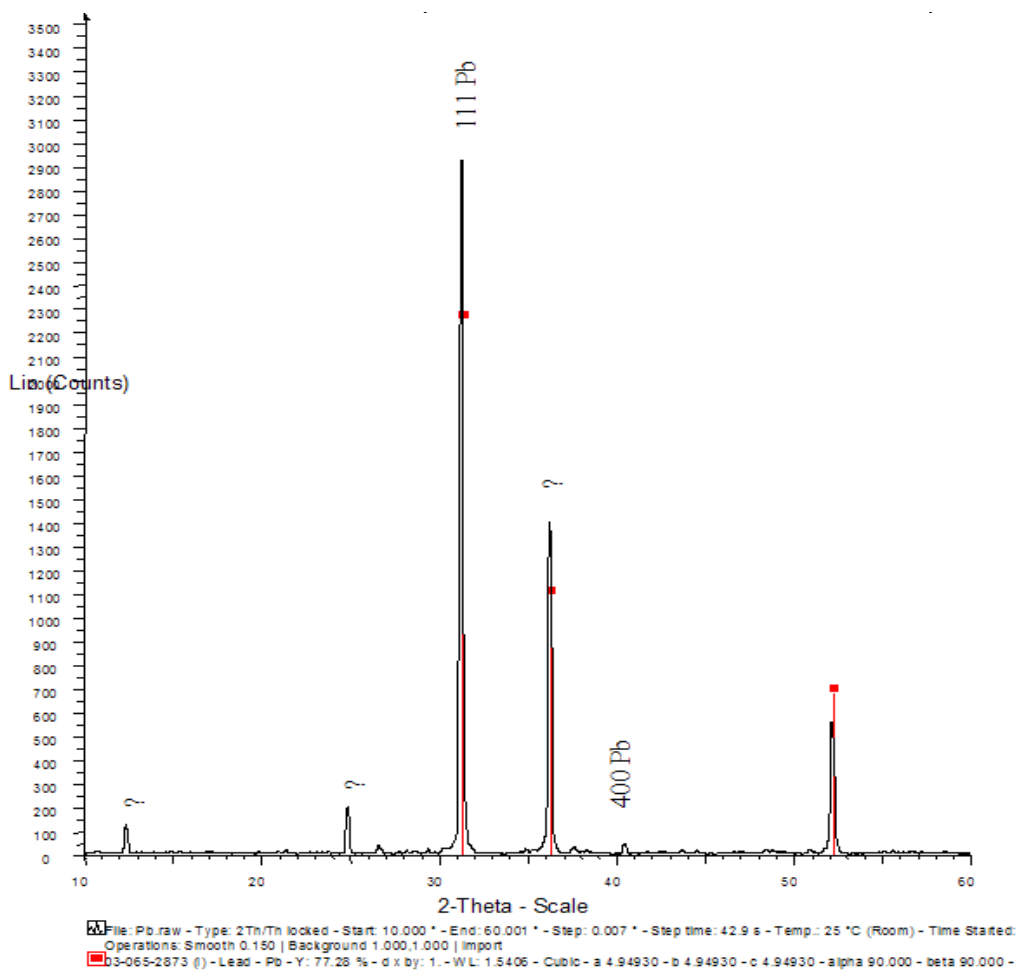


Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ продукта механохимической реакции в зоне контакта пластинок Cu-Pb

Таблица 2. Расшифровка полученных фаз, приведенных на рис. 3

№	2θ, град	θ, град	Sin θ	d/n, Å	I, %
1	12,3	6,15	0,1071	7,190	5,5
2	24,8	12,4	0,2147	3,587	8,8
3	31,2	15,6	0,2689	2,864	100,0
4	36,2	18,1	0,3107	2,479	61,5
5	40,5	20,25	0,3461	2,226	2,2
6	52	26	0,4384	1,757	25,2

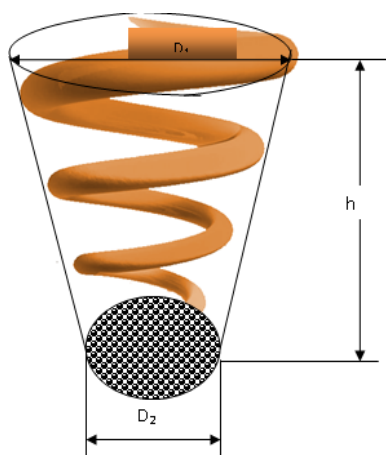


Рис. 4. Модель винтообразного движения сдвиговой трансформационной зоны, поясняющая восходящую диффузию в зоне контакта медь – свинец

На рис. 4 предложена схема такого процесса. На дне винтового конуса показана частица, сформировавшаяся при выталкивании атомов меди в процессе динамической нагрузки. Оценочный расчет такой модели привел к тому, что эти частицы были сформированы путем переключения химических связей со скоростью 300 м/с.

Образование новых фаз может возникнуть лишь при твердофазных реакциях в областях локализации деформации, где движение атомов проходит по схеме сдвиг-поворот и атомы в туго зажатой системе оказываются на расстояниях, критических для переключения химических связей. В области критических нагрузок происходит переключение химических связей с образованием продуктов реакций. В таком случае может быть максимальный отток производства энтропии на образование новой фазы.

Обсуждение результатов

Рассмотрим различия фазообразования в чисто твердофазной реакции и реакции кумулятивная струя – твердая фаза. В случае кумулятивной струи турбулентный поток меди вовлекает в струю атомы железа. При этом их взаимная растворимость повышается за счет жидкофазной диффузии под высоким давлением. Процесс затвердевания идет с образованием ГЦК решетки, характерной как для меди, так и для железа, подвергнутого высокому давлению [12]. Образование промежуточных фаз не происходит, поскольку атомы меди и железа при турбулентном движении имеют достаточно большой свободный объем и система атомов не является «туго зажатой». В этом случае у каждого атома существенно больше степеней свободы, чем в твердофазной системе, где число степеней свободы атомов жестко ограничено. Поэтому в эксперименте с кумулятивной струей происходит формирование плотной упаковки атомов и образование ГЦК решеток как результат наследования строения исходных компонентов. Этому способствует ударная волна с гигантским кратковременным градиентом давления.

В случае твердофазных реакций между дисками из меди и стали система атомов в зоне контакта оказывается «туго зажатой». В такой системе может происходить переключение хи-

мических связей по схеме «сдвиг-поворот» на атомных масштабах [13]. Полученные результаты служат доказательством того, что для переключения химических связей и формирования новых фаз в системах, образованных не растворимыми друг в друге компонентами, необходимо, чтобы система обладала ограниченным свободным объемом при реализации механизма «сдвиг-поворот» на атомных масштабах. Реализация механизма «сдвиг-поворот» на мезоскопических масштабах может быть следствием кооперативных движений атомов, рассмотренных авторами теории зон сдвиговой трансформации.

Выводы

1. Исследованы процессы структурообразования на границе раздела практически не растворимых друг в друге компонентов свинца и меди при различных условиях приложения динамической нагрузки.

2. Обнаружено, что при взаимодействии твердофазных образцов свинца и меди, подвергнутых совместной осадке, могут формироваться продукты механохимических реакций, имеющих структуру, отличную от структуры исходных компонентов.

3. В результате пластической деформации при совместном динамическом нагружении приведенных в контакт массивных образцов свинца и меди, обнаружены эффекты твердофазных превращений в зоне контакта с образованием продуктов механохимических реакций.

4. Формирование новых фаз в зоне контакта подтверждает модель аномально быстрой диффузии в пластически деформированных металлах, основанная на теории сдвиговой деформации

Список литературы

- [1] Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 312 с.
- [2] Sauvage X. // Acta Materialia. Vol. 53 (2005). P. 2127-2135.
- [3] Журков С.Н., Санфирова Т.П. // ЖТФ. 1958. Т. 28. С. 1719-1726.
- [4] Takacs L. // J. Met. 52, 12 (2000).
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 202 с.
- [6] Falk M.L., Langer J.S. // Phys. Rev. 1998. V. E57. P. 7192-7204.
- [7] Lemaitre A., Carlson J. // Phys. Rev. E, 2004, 69.
- [8] Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Барчук А.А., Медведев Н.Н. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т. 8. № 3. С. 83-88.
- [9] Сандитов Д.С. // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209–213.
- [10] Диаграммы состояния двойных металлических систем; ред. Н.П. Лякишев. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
- [11] Рашиников С.Ф., Щербо Ю.А. и др. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. 2006. № 4. С. 52-54.
- [12] Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. М.: Физматлит, 2006. 304 с.
- [13] Томпсон Д.М. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. М.: Мир, 1985. 289 с.

Features of Structure Formation in Lead-Copper During Intense Dynamic Loads

**Artur K. Abkaryan^a, Ryza B. Abylkalykova^b,
Valery A. Padar^a, Fedor M. Noskov^a, Aysulu A. Kalytova^b
Guahar M. Dyusupova^b and Guldana B. Muhamethan^b**

^aSiberian Federal University,

79 Svobodny, Krasnoyarsk, Russia 660041

^bS. Amanzholov East Kazakhstan

State University Governmental Enterprise

34 Gvardeyskoy Divizii Street, Ust-Kamenogorsk,

East-Kazakhstan region, 070020 Republic of Kazakhstan

The possibility of metastable phases formation at the interface of two metals with limited solubility (Cu-Fe) was investigated. It is shown that such phases may be the as a product of solid state reactions taking place at high pressures.

Keywords: mechanochemical processes, solid-phase reactions, plastic deformation, dynamic loading, mass transfer, electron microscopy, x-ray analysis, abnormally fast diffusion, the theory of shear deformation.
