

УДК 539.213.536

Особенности структурообразования в системе железо-медь при интенсивных динамических нагрузках

**А.К. Абкарян^а, Р.Б. Абылкалыкова^б,
Л.И. Квеглис^а, Ф.М. Носков^{а*}**

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

*^бВосточно-Казахстанский государственный университет
Республика Казахстан 070020, г. Усть-Каменогорск,
ул. 30-й Гвардейской дивизии, 34*

Received 15.05.2013, received in revised form 22.05.2013, accepted 31.05.2013

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

Ключевые слова: механохимия, структурообразование, биметалл, железо-медь.

Введение

Исследование физико-химических процессов, происходящих в зоне контакта сталь-медь при интенсивных динамических нагрузках, представляет существенный интерес. Это связано, например, с производством биметаллической сталемедной проволоки, которое ведется по технологии, основанной либо на твердофазном соединении стального сердечника с медной оболочкой [1], либо на протягивании стального сердечника через медный расплав [2].

Известно, что нерастворимые в равновесных условиях металлы под действием динамических нагрузок могут иметь достаточно широкую область растворимости [3, 4]. Динамические нагрузки создают неравновесные условия. Такие условия описываются неравновесной термодинамикой и, в частности, теорией локальных равновесий. В этой теории интенсивные переменные, т.е. температура, давление и концентрация, являются функциями координат и времени. Соответственно, экстенсивные переменные: энтропия, внутренняя энергия, масса – описываются своими плотностями. Такое неравновесное состояние системы называется возбужденным.

Любое неравновесное состояние может характеризоваться временем его релаксации. В процессе релаксации возможно появление самоорганизующихся структур или новых фаз.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: yesoono@yandex.ru

В работах Журкова [5] дано время релаксации 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 (свободный объем); 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 [5]. Полученные экспериментальные данные в работе [6] анализируются с позиции долговечности материалов τ .

В своих работах Такас [7], анализируя уравнения Журкова, выделил вклад механических напряжений в процесс структурообразования. Он 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 [7].

В случае же низких температур и высоких давлений, когда $\gamma' \sigma \geq E_a$, процесс структурной релаксации сводится к чисто механохимическому процессу [7].

Ландау и Лившиц [8] рассматривали проблемы очень вязких жидкостей и хрупких твердых тел. Ими показано, что при частотах приложения напряжения $\omega \sim 1/\tau$ должно выполняться равенство $\eta \sim \tau \mu$, где η – это вязкость жидкого состояния, μ – модуль сдвига твердого состояния вещества, τ – время приложения нагрузки. На основании расчетов они пришли к выводу, что при больших скоростях приложения нагрузки хрупкое твердое тело может вести себя как вязкая жидкость.

Лангер с соавторами [9] рассматривали неравновесные процессы с помощью теории локальных равновесий с привлечением методов молекулярной динамики. Им 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. Предложенная модель названа супер-Аррениусовской релаксацией.

Таким образом, Лангер фактически объединил модель Журкова, модель Ландау–Лившица и Такаса–Аррениуса. Если у Журкова время релаксации соответствует периоду тепловых колебаний решетки, то в модели Лангера 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 характеризует вещество; α – коэффициент внутреннего трения; σ – локальная нагрузка в мезоскопической области; P – внешнее давление [9].

Из модели Лангера следует, что при низких значениях температуры и высоких значениях нагрузки может обеспечиваться релаксация, т.е. структурообразование в неравновесных материалах. Для этого необходимо обеспечить свободное движение атомов, которое может быть реализовано за счет преодоления энергии активации. Такое движение возникает в результате градиента давления и может приводить к расширению области растворимости практически нерастворимых компонентов за счет продвижения сдвиговой трансформационной зоны.

Согласно работам Старостенкова [10] скорость продвижения такой зоны 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 Лангера, Сандитова [11] 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 явилось исследование продуктов реакции структурообразования в зоне контакта образцов меди и железа при различных условиях динамических нагрузок.

В соответствии с диаграммой состояний «железо-медь» образование твердых растворов или промежуточных фаз при температурах до 600 °С невозможно [12]. В представленной работе обнаружены соединения железа с медью, полученные под действием динамических нагрузок при температурах, не превышающих 600 °С.

Методика эксперимента

Стержень из стали 40 был подвергнут воздействию кумулятивной струи, полученной при взрыве медного кумулятивного снаряда по методике, описанной в [13]. В результате кумулятивная струя прошла через стальной стержень вдоль его продольной оси, образовав внутри него полость конической формы. Затвердевшие капли этой струи были извлечены из полости стержня. Из стенки полости были вырезаны темплеты. Структура и состав застывших капель, а также край темплета, вырезанного из стенки со стороны полости, исследовали в сканирующем электронном микроскопе с микроанализатором.

В другом эксперименте брали диск из стали 08X18H10 диаметром 60 мм и толщиной 10 мм, который был соединен с аналогичным медным диском и подвергнут совместному ударному нагружению в паровоздушном молоте. Деформация осадки составила 70 %. После механического разъединения соединенных ударной нагрузкой дисков обнаружили визуально остатки меди на стали и стали на меди. Образцы исследовали методами сканирующей электронной микро-

скопии и микроанализа. Фазовый состав всех перечисленных образцов определяли методом дифракции рентгеновских лучей в дифрактометре «Bruker».

Результаты и их обсуждение

1. Эксперимент с кумулятивной струей

Согласно [13] в экспериментах с кумулятивными струями температура струи обычно не превышает 600 °С, в то время как давление составляет 30 ГПа.

На рис. 1 приведено изображение, полученное в сканирующем электронном микроскопе от края темплета. Слева на изображении видна поверхность среза темплета, взятого от стенки полости стержня, а справа – шероховатая поверхность самой полости.

На рис. 2 представлен энергодисперсионный спектр, полученный в сканирующем электронном микроскопе от края полости стержня с помощью электронного зонда с торцевой поверхности темплета, показанного на рис. 1, область анализа отмечена крестиком.

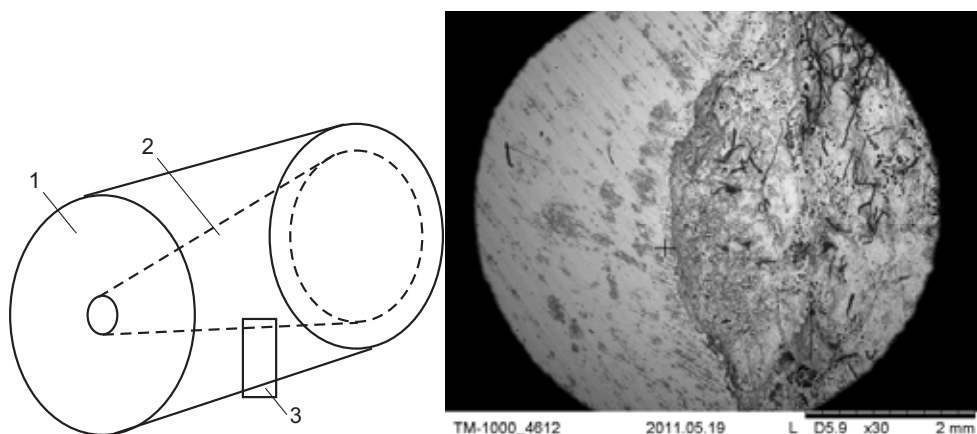


Рис. 1. Схема и изображение в сканирующем электронном микроскопе торца темплета

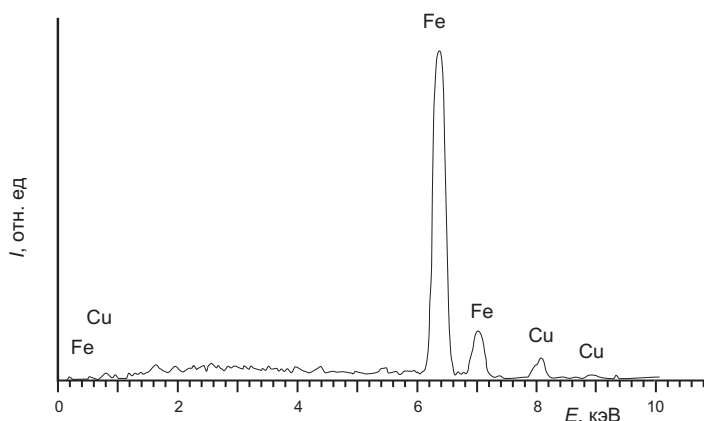


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр, полученный в сканирующем электронном микроскопе от края каверны темплета

На спектре видно присутствие меди на внутренней поверхности полости. Количественное соотношение компонентов меди и железа дано ниже.

Химический состав, полученный в сканирующем электронном микроскопе от края каверны

Элемент	Fe	Cu
Содержание, %	95,1	4,9

На рис. 3 приведены две рентгенограммы: со стенок полости стержня (черный цвет) и затвердевшей капли кумулятивной струи (красный цвет). Здесь же красными квадратами показаны табличные рефлексы чистой меди, которую выбрали в качестве эталона.

Каждая рентгенограмма соответствует гранецентрированной кубической решетке. Параметры этих решеток незначительно отличаются друг от друга.

В табл. 1 представлены результаты расшифровки дифракционных картин, полученных от стенки полости и капли. Здесь же приведены для сравнения данные таблиц ASTM для чистой меди и γ -железа при комнатной температуре по данным [14]. Очевидно, что на стенке полости происходило образование твердого раствора замещения меди в железе, а в капле – железа в меди.

Таким образом, взаимодействие кумулятивной струи меди с твердой сталью в условиях высокого давления привело к существенному повышению растворимости железа в меди и меди в железе. Показатели растворимости многократно превысили возможные величины, соответствующие фазовой диаграмме.

Представляет интерес тот факт, что зафиксированные новые твердые растворы сохранили тип кристаллической решетки ГЦК, присущей как меди, так и аустенитной фазе железа. Оче-

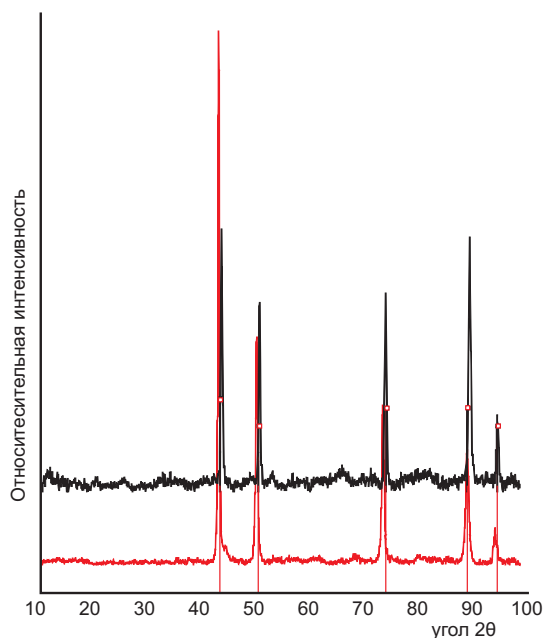


Рис. 3. Совмещенная картина рентгеновской дифракции, полученная: 1 – со стенок полости стержня (черные линии); 2 – от затвердевшей капли из кумулятивной струи (красные линии); 3 – рефлексы Cu (красные квадраты), взятые из таблиц ASTM

Таблица 1. Параметры ГЦК решеток меди и железа, полученные при расшифровке дифракционных картин

Материал	Параметр решетки a, Å
Стенка полости стержня, эксперимент	3,589
γ -Fe, [7]	3,58
Застывшая капля, эксперимент	3,627
Cu, таблица ASTM	3,615

видно, присутствие высокого давления стабилизировало высокотемпературную фазу железа [15]. Кроме того, присутствие повышенных количеств растворенной в аустените меди, вероятно, не позволило кристаллической решетке ГЦК (неравновесной при комнатной температуре в стали 40) превратиться в равновесную решетку ОЦК железа.

Рабочей гипотезой была возможность образования новых фаз в экстремальных условиях за счет большой диффузионной подвижности атомов меди и железа в кумулятивной струе. Полученные экспериментальные данные подтверждают рабочую гипотезу.

2. Эксперимент с совместной пластической деформацией

При совместной пластической деформации медного и стального дисков с осадкой 70 % возникли зоны точечного контакта со значительным удельным давлением. Зоны точечного контакта сформировались за счет микрошероховатости образцов.

На рис. 4 приведены изображения, полученные в сканирующем электронном микроскопе от поверхности железного и медного диска соответственно. Перед началом осадки пластинки были отполированы. После прохождения твердофазного взаимодействия поверхности обоих дисков стали шероховатыми и неоднородными, что видно на изображениях, приведенных на рис. 4.

Неоднородности были проанализированы с помощью энергодисперсионного метода. Спектр, снятый с неоднородности, обнаруженной на железном диске, представлен на рис. 5. Видно, что в зоне неоднородности кроме элементов, содержащихся в стали, присутствует медь. Это может свидетельствовать о твердофазной реакции, прошедшей между сталью и медью. Химический состав неоднородности, изображенной на рис. 4а:

Элемент	Si	Cr	Fe	Ni	Cu
Содержание, %	0,6	9,7	33,4	2,9	53,3

Область анализа отмечена крестиком.

Видно, что исследованная неоднородность содержит значительное количество меди. Результаты исследований химического состава поверхности медного диска показали, что неоднородности на его поверхности значительно обогащены железом и другими компонентами из стального образца.

Для выяснения возможности прохождения твердофазной реакции между медным и стальным образцами обе поверхности подвергли рентгеновскому фазовому анализу.

Рентгенограмма, полученная с поверхности медного образца, приведена на рис. 6. Здесь же красными квадратами показаны табличные рефлексы чистой меди, которую выбрали в

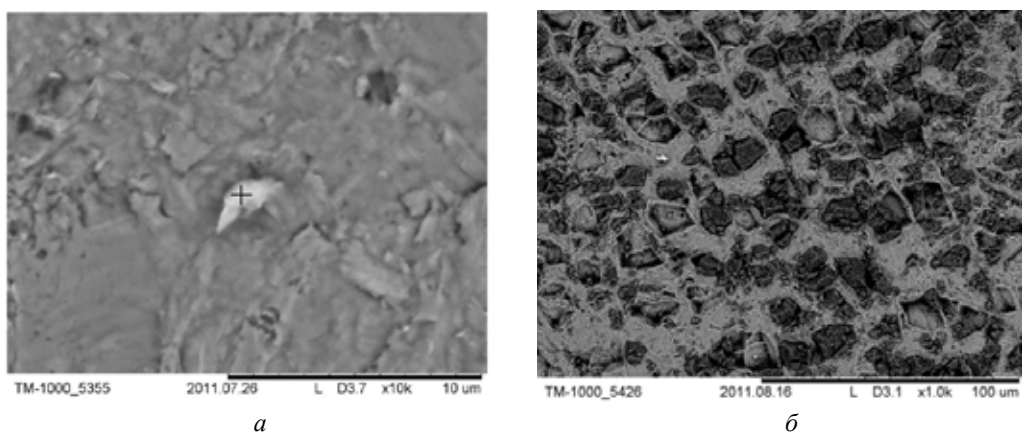


Рис. 4. Изображение в сканирующем электронном микроскопе поверхности железного (а) и медного (б) дисков после твердофазного взаимодействия

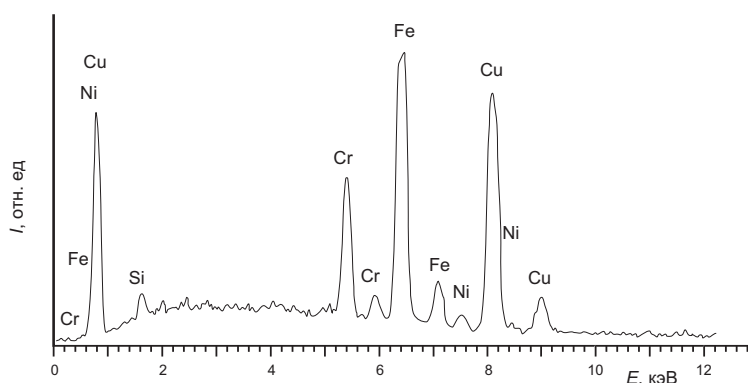


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр, полученный в сканирующем электронном микроскопе от железного диска после твердофазного взаимодействия

качестве эталона. Анализ интенсивностей рефлексов дифракции рентгеновских лучей свидетельствует о возникновении текстуры с осью зоны (200). Рефлекс от плоскостей (111), который должен быть самым интенсивным (см. эталонные красные квадраты), в нашем случае на рис. 6 имеет интенсивность меньшую, чем рефлекс от плоскостей (200). Такое перераспределение возможно, когда под действием механической нагрузки зерна испытывают деформацию по схеме «сдвиг-поворот» [9], приводящей к возникновению текстуры.

Также обнаружено, что наряду с ГЦК-решеткой, соответствующей меди, появились рефлексы новых фаз, не зафиксированных в таблицах ASTM (слева от рефлекса (111)).

Под действием механических нагрузок в твердых образцах меди и стали в зонах точечных контактов при ударе создаются высокие концентрации напряжений. В результате согласно [7] происходит переключение химических связей и возникают механохимические реакции. Такие реакции могут проходить со скоростью, равной или большей скорости звука [17]. В этом случае энергия механического удара может адиабатически переходить во внутреннюю энергию

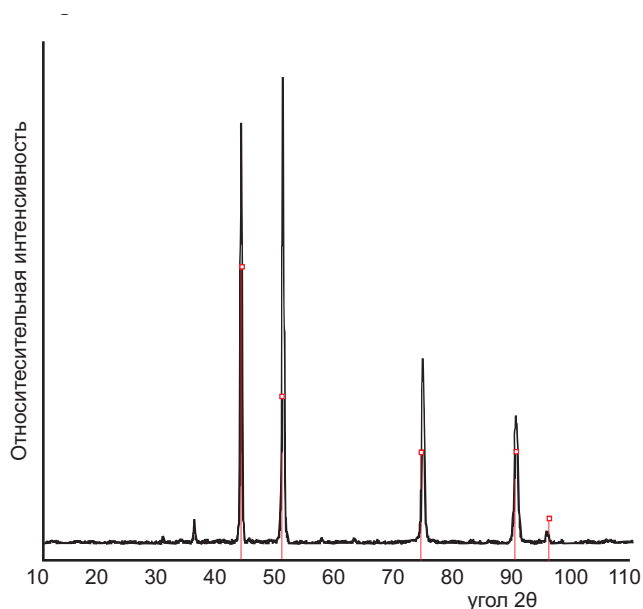


Рис. 6. Совмещенная картина рентгеновской дифракции, полученная от пластинки меди после твердофазного взаимодействия со стальным образцом, и рефлексы Cu (красные квадраты), взятые из таблиц ASTM

(энергию межатомных связей) [18, 19]. Переключение химических связей происходит у атомов, расстояние между которыми оказывается меньше (или больше) критического [11].

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 [15]. 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 результата 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 происходит переключение химических связей по схеме «сдвиг-поворот» [20]. Полученные результаты являются доказательством того, что для переключения химических связей и формирования новых фаз в системах, образованных нерастворимыми друг в друге компонентами, необходимо, чтобы система обладала ограниченным свободным объемом при реализации механизма «сдвиг-поворот».

Выводы

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

2. Обнаружено, что в случае взаимодействия кумулятивной медной струи со стальным стержнем происходит образование твердых растворов замещения на основе ГЦК решеток железа и меди, соответственно, в более широких областях, чем это возможно по диаграмме фазовых равновесий.

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

Авторы благодарят А.Д. Матросова (Институт гидродинамики СО РАН) за любезно предоставленные образцы и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Раиников С.Ф. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета, 2006. № 4. С. 52–54.
- [2] Вдовин К.Н. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета, 2010. № 4. С. 33–35.
- [3] Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 312 с.
- [4] Sauvage X. // Acta Materialia. Vol. 53 (2005). P. 2127–2135.
- [5] Zhurkov S. N. // Intern. J. Fracture Mech. 1, 311 (1965).
- [6] Журков С.Н. // Вест. АН СССР 3, 46 (1968).
- [7] Takacs L. // J. Met. 52, 12 (2000).
- [8] Ландау Л.Д. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 202 с.
- [9] Falk M.L., Langer J.S. // Phys. Rev. 1998, V. E57, P. 7192–7204.
- [10] Старостенков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения.
- [11] Сандитов Д. С. // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209–213.
- [12]. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2; ред. Н.П. Лякишев. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
- [13] Швецов Г.А // Прикладная механика и техническая физика. 2004. № 2. С. 147–155.
- [14] Pepperhoff W. // Physical review B. 1 march 1994. I. P. 6012.
- [15] Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. М.: Физматлит, 2006. 304 с.
- [16] Панин В.Е., Егорушкин В.Е. // Физ. мезомех. 2008. Т. 11. № 2. С. 930.
- [17] Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Изд-во АлГТУ, 2008. Т. 7. № 4. С. 27–34.
- [18] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008. 656 с.
- [19] Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 268 с.
- [20] Томпсон Д.М. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. М.: Мир, 1985. 289 с.

The Features of Structure Formation in the Iron-Copper at High Dynamic Loading

**Artur K. Abkaryan^a, Riza B. Abylkalykova^b,
Liudmila I. Kveglis^a and Fedor M. Noskov^a**

^a*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

^b*East-Kazakhstan State University,
34 30 Gvardeyskoy Divizii Str., Ust-Kamenogorsk,
070020 Republic 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: mechanochemistry, structure formation, bimetal, iron-copper.
