

УДК 669.14:539.213.536

Р.Б. Абылкалыкова¹, Л.И. Квеглис², Ф.М. Носков²

¹ Восточно-Казахстанский Государственный университет, г. Усть-Каменогорск (Казахстан)

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО – МЕДЬ ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

Исследование физико-химических процессов, протекающих в зоне контакта сталь – медь при интенсивных динамических нагрузках, представляет существенный интерес. Такие процессы наблюдаются, например, при производстве биметаллической сталемедной проволоки, которое ведется по технологии, основанной на твердофазном соединении стального сердечника с медной оболочкой [1] или 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]. В неравновесных условиях, создаваемых динамическими нагрузками, возникают неравновесные структуры, возможность существования которых описывается неравновесной термодинамикой, в частности, теорией локальных равновесий. В этой теории температура, давление и концентрация являются функциями координат и времени. Соответственно экстенсивные переменные (энтропия, внутренняя энергия, масса) описываются соответствующими плотностями. Неравновесное состояние системы характеризуется временем его релаксации. В процессе релаксации к равновесному состоянию возможно появление самоорганизующихся структур или новых фаз.

В работе С.Н. Журкова [5] определяется время τ долговечности изделия металлических сплавов в зависимости от температуры, механических нагрузок, а также от энергии активации релаксации, которая связана с химическим составом сплава, по формуле

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

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, равный по порядку величины периоду тепловых колебаний атомов; U_0 – начальная энергия активации (E_a); γ' – структурно-чувствительная константа материала; σ – механическое напряжение; $R = kN_A$; k – постоянная Больцмана [5]; N_A – число Авогадро; T – температура.

В своей работе Л. Такас [6] анализирует уравнение С.Н. Журкова, считая τ временем релаксации. Л. Такас оценил вклад механических напряжений в процесс структурообразования при механохимических реакциях и определил, что при высоких температурах релаксация структуры описывается формулой Аррениуса. При

$\gamma' \sigma \ll E_a$ 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 низких температур и высоких давлений (когда $\gamma' \sigma \geq E_a$) процесс структурной релаксации сводится к чисто механохимическому процессу [6].

Ландау и Лившиц [7] показали, что при частотах ω приложения напряжения порядка $1/\tau$ должно выполняться условие $\eta \sim \tau \mu$, здесь η – вязкость материала в жидком состоянии; μ – модуль сдвига вещества в твердом состоянии; τ – время приложения нагрузки. Рассматривая проблемы очень вязких жидкостей и хрупких твердых тел, авторы пришли к выводу, что при больших скоростях приложения нагрузки хрупкое твердое тело может вести себя как вязкая жидкость.

В работах [8, 9] с помощью теории локальных равновесий с привлечением методов молекулярной динамики рассмотрены неравновесные процессы. Удалось показать, что макроскопическая деформация является результатом микроскопических сдвигов за счет кооперативного движения атомов в мезоскопических областях. Авторами 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, авторами работ [8, 9] фактически объединяются модели Журкова, Ландау-Лившица и Такаса-Аррениуса. В работах С.Н. Журкова время релаксации соответствует периоду тепловых колебаний решетки, а в модели, предложенной в работах [8, 9], это время соответствует времени переключения химических связей с вероятностью

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

здесь R^{\pm} – вероятность переключения химических связей в двух противоположных направлениях; R_0 – коэффициент, который становится равным R^{\pm} при $\alpha = 0$; α – коэффициент внутреннего трения; σ – локальная нагрузка; P – внешнее давление.

Из модели следует, что структурообразование в неравновесных материалах при низких температурах и высоких давлениях 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.Д. Старостенкова [10] скорость продвижения краудсионных кластеров может в 1,5 – 2,0 раза превышать скорость звука в металле.

Следует обратить особое внимание на роль свободного объема, который С.Н. Журковым определен как некоторый структурно-чувствительный параметр γ' . В работах [8, 9, 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 или образование новой фазы, или 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 настоящей работы является исследование продуктов реакций структурообразования в зоне контакта образцов меди и железа при различных условиях динамических нагрузок.

В соответствии с диаграммой состояния железо – медь образование твердых растворов или промежуточных фаз при температурах до 600 °С невозможно [12]. В настоящей работе обнаружены соединения железа с медью, которые получены под действием динамических нагрузок при температурах, не превышающих 600 °С.

В настоящей работе стержень из стали марки 40 подвергали воздействию кумулятивной струи, полученной при взрыве медного кумулятивного снаряда по методике, описанной в работе [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 с помощью сканирующего электронного микроскопа с микроанализатором.

В другом эксперименте исследовали диск из стали 08X18H10 диам. 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 разделения соединенных ударной нагрузкой дисков обнаружили визуально остатки меди на стали и остатки стали на меди. Образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микроанализа. Фазовый состав всех образцов определяли методом дифракции рентгеновских лучей в дифрактометре «Bruker».

Эксперимент с кумулятивной струей

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

На рис. 1, б приведено изображение края темплета, полученное сканирующим электронным микроскопом (слева на изображении видна поверхность среза темплета, взятого от стенки полости стержня, справа – шероховатая поверхность самой полости).

На рис. 2 представлен энергодисперсионный спектр, полученный сканирующим электронным микроскопом от края полости стержня с помощью электронного зон-

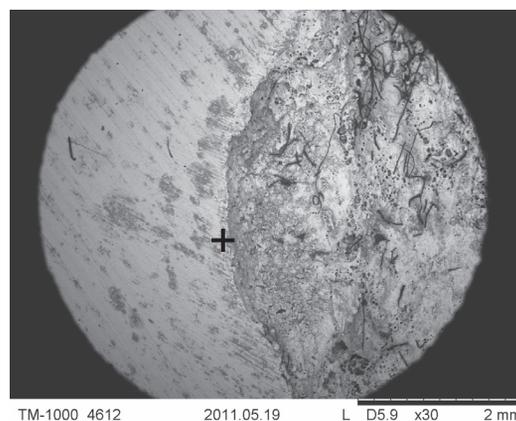
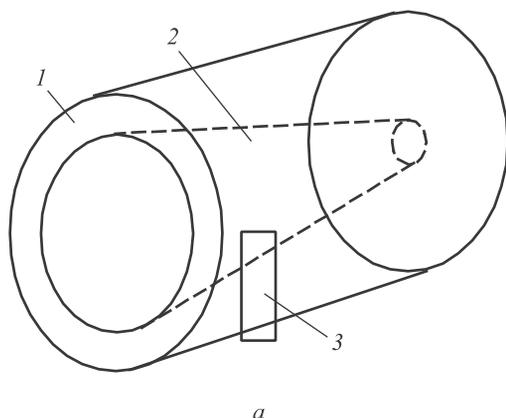


Рис. 1. Схема выреза темплета (а) и изображение, полученное сканирующим электронным микроскопом, торца темплета (б): 1 – стальной стержень; 2 – полость после прохождения кумулятивной струи; 3 – область, из которой вырезан темплет

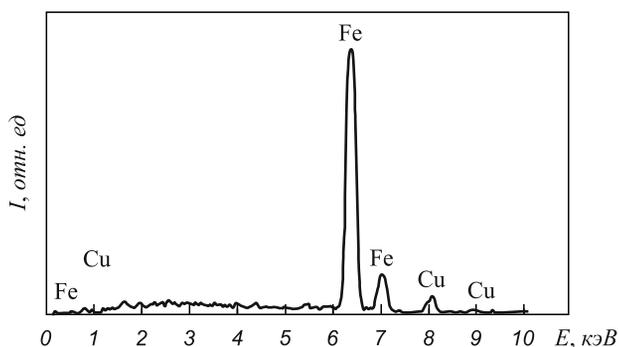


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр края каверны темплетта (сканирующая электронная микроскопия)

да с торцевой поверхности темплетта (область анализа на рис. 1, б отмечена крестиком). На спектре видно присутствие меди на внутренней поверхности полости: 95,1 % Fe, 4,9 % Cu (по массе).

На рис. 3 приведены рентгенограммы стенок полости стержня (черный) и застывшей капли кумулятивной струи (красный), точками показаны табличные рефлексы чистой меди, которую выбрали в качестве эталона. Каждая рентгенограмма соответствует гранецентрированной кубической решетке. Параметры этих решеток незначительно отличаются друг от друга.

По результатам расшифровки дифракционных картин, полученных от стенки полости стержня и застывшей капли, параметр решетки составляет 3,589 и 3,62754 Å соответственно; для сравнения для чистой меди по данным таблиц ASTM и γ -железа при комнатной температуре по данным работы [14] параметр решетки составляет 3,58 и 3,615 Å. Очевидно, что на стенке полости происходило образование твердого раствора замещения меди в железе, а в капле – замещение железа в меди.

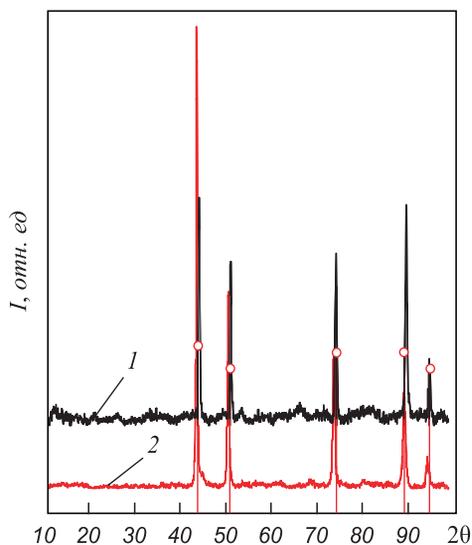


Рис. 3. Картина рентгеновской дифракции стенок полости стержня (1) и затвердевшей капли из кумулятивной струи (2), рефлексы меди (O) по данным таблиц ASTM

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

Представляет интерес тот факт, что зафиксированные новые твердые растворы сохраняют тип кристаллической решетки ГЦК, присущей как меди, так и аустенитной фазе железа. Очевидно, присутствие высокого давления стабилизирует высокотемпературную фазу железа [15]. Кроме того, присутствие повышенных количеств растворенной в аустените меди вероятно не позволяет кристаллической решетке ГЦК (неравновесной при комнатной температуре в стали марки 40) превратиться в равновесную решетку ОЦК железа.

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

Эксперимент с совместной пластической деформацией

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

На рис. 4 приведены изображения поверхности железного и медного дисков. Перед началом осадки пластинки были отполированы. После прохождения твердофазного взаимодействия поверхности обоих дисков стали шероховатыми и неоднородными (рис. 4). Анализ неоднородностей проведен с помощью энергодисперсионного метода. Спектр, снятый с неоднородности, обнаруженной на железном диске, представлен на рис. 5. В зоне неоднородности кроме элементов, содержащихся в стали, присутствует медь. Это может свидетельствовать о твердофазной реакции, прошедшей между сталью и медью. Химический состав неоднородности (показана на рис. 4, а крестиком) следующий: 0,6 % Si; 9,7 % Cr; 33,4 % Fe; 2,9 % Ni; 53,3 % Cu (по массе). 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 образца стали.

С целью 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 (точками показаны табличные значения рефлексов чистой

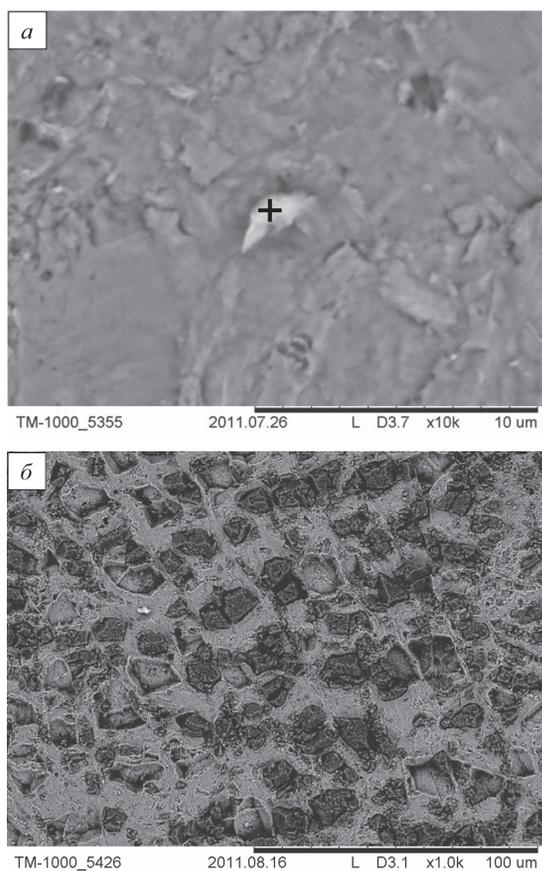


Рис. 4. Изображение поверхности железного (а) и медного (б) дисков после твердофазного взаимодействия (сканирующая электронная микроскопия)

меди, которую выбрали в 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 (эталонные точки), имеет интенсивность меньшую, чем рефлекс от плоскостей (200). Такое перераспределение возможно, когда под действием механической нагрузки, приводящей к возникновению текстуры, зерна испытывают деформацию по схеме сдвиг – поворот [16].

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 данным работы [13], происходит переключение химических связей и механохимические реакции. Такие реакции могут проходить со скоростью, равной или большей скорости звука [10]. В этом случае энергия механического удара может адиабатически переходить во внутреннюю энергию (энергию межатомных связей) [17, 18]. Переключение химических связей происходит у атомов, расстояние

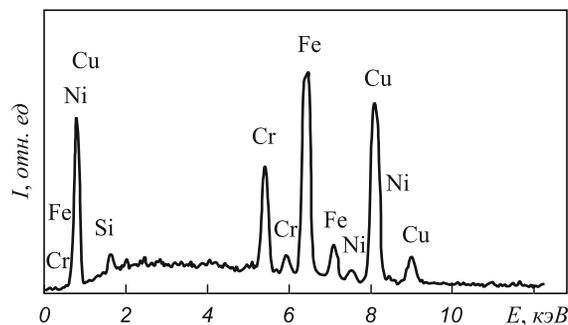


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр (сканирующая электронная микроскопия) от железного диска после твердофазного взаимодействия

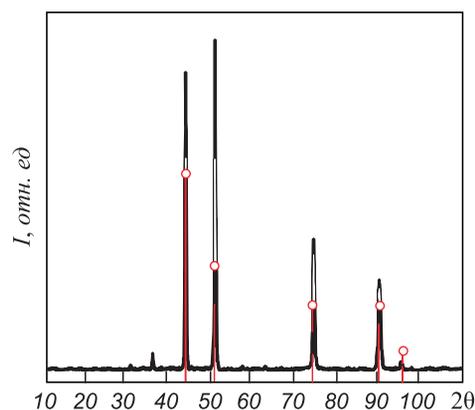


Рис. 6. Совмещенная картина рентгеновской дифракции, полученная от пластинки меди после твердофазного взаимодействия со стальным образцом, и рефлексы меди (O) по данным таблиц ASTM

между которыми оказывается меньше (или больше) критического [11].

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, 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 происходят 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 химических связей по схеме сдвиг – поворот на атомных масштабах [19]. 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 на атомных масштабах. Реализация механизма сдвиг – поворот на мезоскопических масштабах может быть следствием кооперативных движений атомов, рассмотренных авторами теории зон сдвиговой трансформации.

Выводы. Исследованы процессы структурообразования на границе раздела практически нерастворимых друг в друге компонентов железа и меди при различных условиях приложения динамической нагрузки. 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. При взаимодействии твердофазных образцов стали и меди, подвергнутых совместной осадке, могут формироваться продукты механохимических реакций, имеющих структуру, отличную от структуры исходных компонентов.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рашников С.Ф., Щербо Ю.А., Ситников И.В. и др. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. 2006. № 4. С. 52 – 54.

2. Вдовин К.Н., Кольга М.А. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. 2010. № 4. С. 33 – 35.
 3. Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 312 с.
 4. Sauvage X. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite // Acta Materialia. 2005. Vol. 53. P. 2127 – 2135.
 5. Журков С.Н., Санфиорова Т.П. // ЖТФ. 1958. Т. 28. С. 1719 – 1726.
 6. Takacs L. // J. Met. 2000. № 52. P. 12, 13.
 7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1965, – 202 с.
 8. Falk M.L., Langer J.S. Shear transformation zone theory elasto-plastic transition in amorphous solids // Phys. Rev. 1998. Vol. E57. P. 7192 – 7204.
 9. Lemaître A., Carlson J. Boundary lubrication with a glassy interface // Phys. Rev. 2004. Vol. E69. P. 061611 (1 – 18).
 10. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Барчук А.А., Медведев Н.Н. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т. 8. № 3. С. 83 – 88.
 11. Сандитов Д.С. // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209 – 213.
 12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2. / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
 13. Швецов Г.А., Матросов А.Д. // Прикладная механика и техническая физика. 2004. № 2. С. 147 – 155.
 14. Perreghoff W. // Phys. Rev. 1994. Vol. 49. P. 6012 – 6017.
 15. Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. – М.: Физматлит, 2006. – 304 с.
 16. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. // Физическая мезомеханика. 2008. Т. 11. № 2. С. 9 – 30.
 17. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М.: Физматлит, 2008. – 656 с.
 18. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. – М.: Техносфера, 2010. – 268 с.
 19. Томпсон Д.М. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. – М.: Мир, 1985. – 289 с.

© 2012 г. Р.Б. Абылкалыкова,
 Л.И. Квеглис, Ф.М. Носков
 Поступила 10 апреля 2012 г.

УДК 669.04:539.097:539.376

**В.В. Сизов¹, В.Е. Громов¹, Ю.Ф. Иванов²,
 С.В. Воробьев¹, С.В. Коновалов¹**

¹ Сибирский государственный индустриальный университет
² Институт сильноточной электроники СО РАН

ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ 20Х23Н18, ПОДВЕРГНУТОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ И МНОГОЦИКЛОВОМУ НАГРУЖЕНИЮ*

подавляющее большинство сталей, используемых в промышленности, находится в поликристаллическом

состоянии. Важнейшими, существенно влияющими на свойства параметрами зеренной структуры, формирующейся в материале при различных способах обработки, являются средний размер зерен, степень совершенства зерен, характер и степень разнородности материала, наличие и характер текстуры, степень неравноосности зерен [1, 2]. Развитие техники постоянно выдвигает

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» (гос. контракт № 02.740.11.0538), гранта президиума РАН (проект № 27.4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-00092а).