

Твердофазные превращения, инициированные динамической нагрузкой в сплавах на основе Ni и Cu

Solid phase transformations initiated by dynamic loading in alloys based on Ni and Cu

Тажибаева Г.Б.¹, Калитова А.А.², Абылкалыкова Р.Б.¹, Квеглис Л.И.²

¹Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск
(E-mail: gauhar_tazh@mail.ru);

²Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск
(E-mail: kveglis@iph.krasn.ru)

Мақалада Ni және Cu негізіндегі қорытпалардың пластикалық деформациялануы кезінде жүретін физика-химиялық процестер қарастырылған. Ni және Ti қос қабатты үлгілердің, ZrSiO₄ қабаты мен NiTi құймалардың, мыс, алюминий және CuZn қос қабатты үлгілердің механохимиялық реакциялар өту кезіндегі пайда болған өнімдері зерттелген. Ni-Ti жүйесінің массивті күйде динамикалық жүктеменің нәтижесінде механохимиялық реакциялардың өнімдері табылған. Механохимиялық процесіндегі құрылымдық қайта құру ерекшеліктері қозған атомдар моделіне негізделген, сондай-ақ трансформациялық ығысу аймағының теориялық шегінде анықтама алатыны көрсетілген. Cu-Al қос қабатты жүйесінде елеулі жылу эффектісі әсерінен түйісу аймағында локальді қызу арқылы сығу кезінде Cu-Al жоғары температуралық фазасы түзілген.

In the present paper the physical and chemical processes occurring during plastic deformation of alloys based on Ni and Cu were considered. Have been investigated the products of mechanochemical reactions in two-layer samples of nickel and titanium, alloy NiTi with a layer of ZrSiO₄, two-layer samples of copper and aluminum, and two-layer samples CuZn. As a result of dynamic loading, the products of mechanochemical reactions in the system Ni-Ti- in bulk state, have been found. It was shown that the features of structural alteration in the process of mechanochemical reactions can be described by the theory of shear transformation zones, based on the model of excited atoms. In the two-layer Cu-Al system at compression the high-temperature phase formed due to the significant thermal effect, which leads to local heating in the contact area.

Возможность управлять процессом фазообразования с помощью различных физических воздействий является в настоящее время предметом интенсивных исследований. В работе исследуются процессы структурных превращений, протекающие под действием ударного нагружения в сплавах на основе Ni и Cu.

В последнее время активно исследуются проблемы механохимических реакций, т.е. химических реакций, инициированных механическим ударом [1–2], решение которых важно для создания новых конструкционных материалов, используемых в машиностроении, а также для решения задачи соединения металлических конструкций (сварка).

В представленной работе рассматривается проблема связи физико-химических процессов, происходящих при пластической деформации сплавов Ni-Ti и сплавов на основе Cu. Система Ni-Ti и сплавы на основе Cu широко исследуются в материаловедении благодаря эффекту памяти формы, кроме того, они имеют хорошую коррозионную стойкость, сверхупругость, сверхпластичность, жаропрочность и т.д.

Из диаграммы фазовых равновесий системы Ni-Ti следует, что твердый раствор эквиатомного состава легко образуется из жидкой фазы при температуре 1310 °С и существует до температуры мартенситного перехода в структуре В2. Для системы Cu-Al температура перехода составляет 548 °С. Целью данной работы является исследование продуктов реакции в результате механохимических реакций в двухслойных образцах никеля и титана, сплава NiTi с прослойкой ZrSiO₄, двухслойных образцов меди и алюминия и двухслойных образцов CuZn с Pb.

Для проведения экспериментальных работ были взяты следующие образцы: пластинка титана толщиной 0,1 мм и таблетка никеля толщиной 1,5 мм и диаметром 2 мм. Для соединения на пластинку титана помещали таблетку никеля, все это — на держатель из стали 110Г13Л и нагревали в печи до температуры 500 °С. Затем переносили на установку для измерения твердости по Бринеллю и опускали шарик с помощью автоматического включения установки. В результате образец никеля прочно соединился с пластинкой титана, т.е. прошла твердофазная реакция, инициированная механической нагрузкой и температурой (рис. 1).

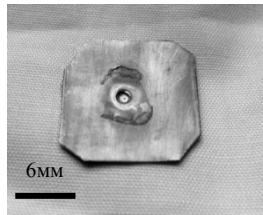


Рис. 1. Фотография образца Ni-Ti после реакции

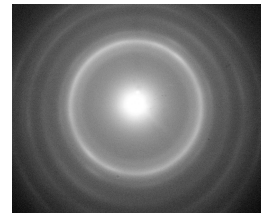


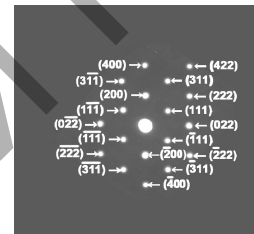
Рис. 2. Картина электронной дифракции

После отслоения таблетки Ni от Ti продукт реакции был исследован в просвечивающем электронном микроскопе ПРЭМ-200 методом дифракции и микродифракции электронов. На основании расшифровки картин электронной дифракции (см. рис. 2) трудно сделать вывод о характере структуры. Кольца достаточно широкие благодаря мелкой наноразмерной структуре, сформировавшейся в зоне реакции.

На основании расшифровки картин электронной микродифракции (см. рис. 3 а, б) можно считать, что после твердофазных превращений образовалась структура, идентифицированная как тетраэдрически плотноупакованная структура типа Франка-Каспера FK12+FK16 (фаза Лавеса типа $MgCu_2$) (рис. 4).



а)



б)

Рис. 3. а) Картина микродифракции электронов в зоне реакции никеля и титана [3]; б) схема расшифровки микродифракции [4]

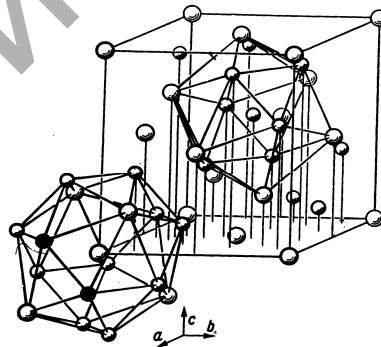


Рис. 4. Тетраэдрически плотноупакованная структура Франка-Каспера [5]

На электронной микрофотографии зоны реакции Ni с Ti (рис. 5) можно увидеть изгибные контуры, переходящие от одного участка картины к другому. Это служит доказательством того, что в процессе нагрева и удара происходят переориентация областей когерентного рассеяния электронов и изгиб атомных плоскостей (см. рис. 6).

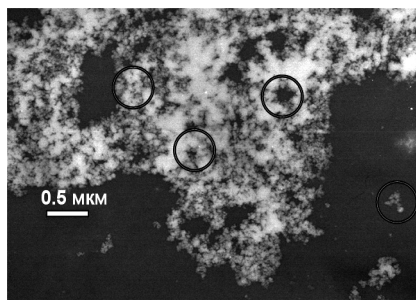


Рис. 5. Электронная микрофотография зоны реакции Ni с Ti

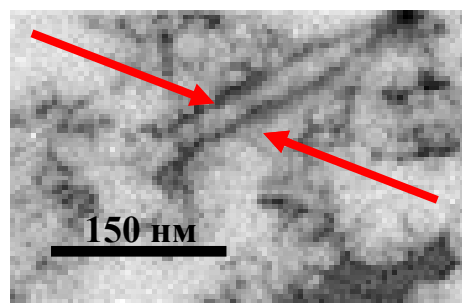


Рис. 6. Микрофотография изгибных контуров

Оценка величины искривления атомных плоскостей была произведена по расчетам, предложенным в [6, 7].

Угол закручивания Θ (1) плоскости кристалла d_{hkl} определяли по ширине соответствующих изгибных контуров W :

$$\Theta = \left(\frac{360}{\pi W} \right) \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d} \right). \quad (1)$$

Радиус кривизны r атомных плоскостей находили по формуле (2)

$$r = \frac{W d_{hkl}}{\lambda}. \quad (2)$$

Расстояние между изгибными контурами атомных плоскостей с индексами (HKL) и $(-H, -K, -L)$ $W = 241,7 \text{ \AA}$. Межплоскостное расстояние $d_{hkl} = 2,04 \text{ \AA}$. Длина волны электрона (100 кэВ) $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$. Толщина фольги $t = 50 \text{ нм}$. В нашем случае величина Θ оказалась 60 градусов на микрон, что указывает на образование внутренних напряжений, значительно превышающих значения, допустимые теорией упругости. Изгиб кристаллической решетки обеспечивает пластическое течение, в результате которого возникают тетраэдрически плотно упакованные кластеры (структуры Франка-Каспера).

Поскольку электронная микроскопия даёт сведения о локальной структуре, то для выявления общей картины фазового состава продуктов превращения был проведен рентгеноструктурный анализ. На рисунке 7 приведена картина рентгеновской дифракции от поверхности образца Ni-Ti после твердофазного превращения.

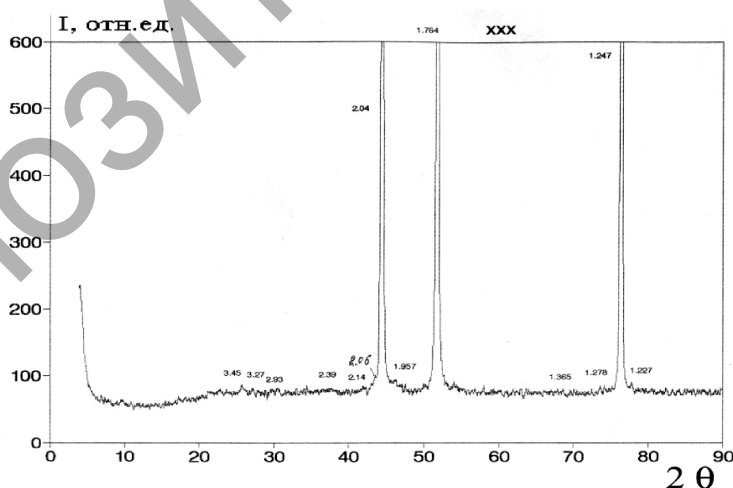


Рис. 7. Рентгеновская дифракция поверхности образца Ni-Ti после твердофазного превращения в зоне ее прохождения

На основании расшифровки картин рентгеновской дифракции (рис. 7) наряду с линиями Ni и Ti были обнаружены линии, свидетельствующие о присутствии других фаз.

Следующий эксперимент проводили с прослойкой $ZrSiO_4$. Для изготовления образца использовали пластинки NiTi (толщина 2 мм), между которыми засыпали циркон $ZrSiO_4$, затем нагружали

электромеханическим прессом со скоростью 170 т/мин. В результате без температурного нагрева образовывался продукт реакции (рис. 8), прочно связывающий пластинки никелида титана.

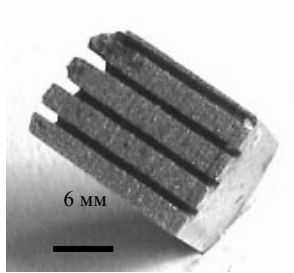


Рис. 8. Фотография образца NiTi с прослойкой после реакции

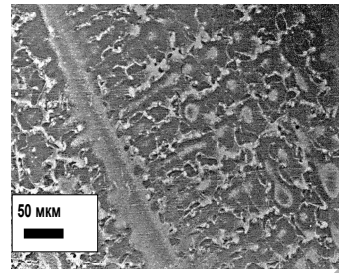


Рис. 9. Микрофотография распределения продукта реакции

После механического разделения пластинок полученный продукт реакции соединения NiTi с $ZrSiO_4$ исследовали в оптическом микроскопе. На рисунке 9 показана микрофотография распределения продукта реакции по поверхности отслоенного образца.

Методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (рентгеновский источник — трубка БХ-10, при $U = 45$ кВ, $I = 200$ мкА) продуктов реакции было показано, что кроме Ni и Ti присутствуют другие примеси (см. рис. 10).

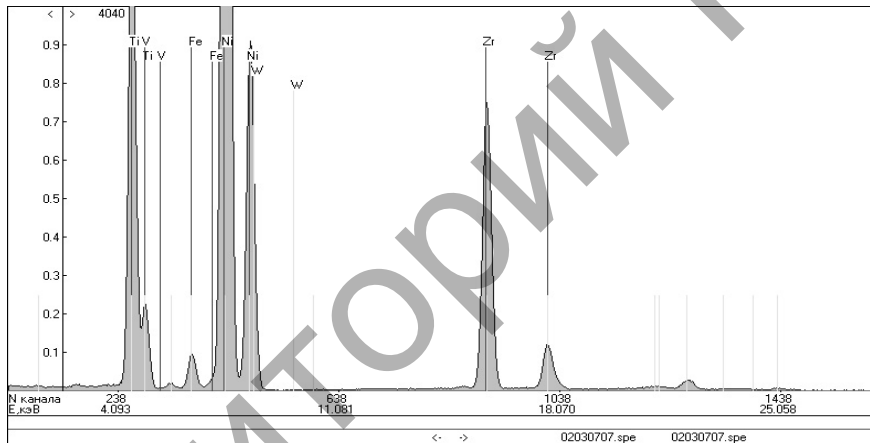


Рис. 10. Рентгеноспектральный анализ продуктов реакции

На картинах рентгеновской дифракции поверхности образца прослеживаются характерные линии для продуктов реакции: Ni, TiO_2 , ZrO_2 (см. рис. 11). Эти продукты могут образоваться, если химическая реакция идет по схеме

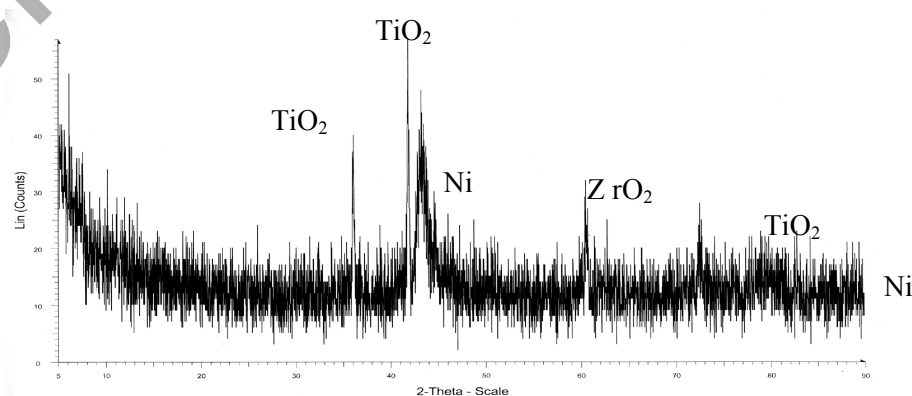
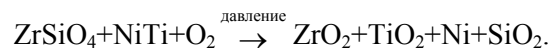


Рис. 11. Рентгеновская дифракция продуктов реакции

Следующий эксперимент проводили с двуслойными образцами системы Cu-Al. Предварительно нагрев до температуры 450 °С, пластинки Cu и Al толщиной 0,1 мм поместили в наковальню Бриджмена и сдавливали в течение 20 минут. В результате пластинка меди прочно соединилась с пластинкой алюминия, т.е. прошла твердофазная реакция, инициированная механической нагрузкой и температурой.

Электронная микроскопия показала, что в результате протекания механохимических реакций между медью и алюминием образовались продукты реакции (рис. 12).

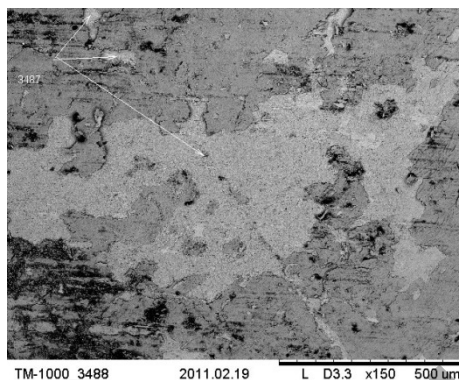


Рис. 12. Электронно-микроскопическое изображение зоны разрыва Cu-Al (поверхность Cu) [8]

Рентгеновская спектрограмма поверхности пластинки меди (после отсоединения ее от пластинки алюминия) показала, что произошло перераспределение компонентов. В данном случае был обнаружен алюминий, внедренный в медь (рис. 13).

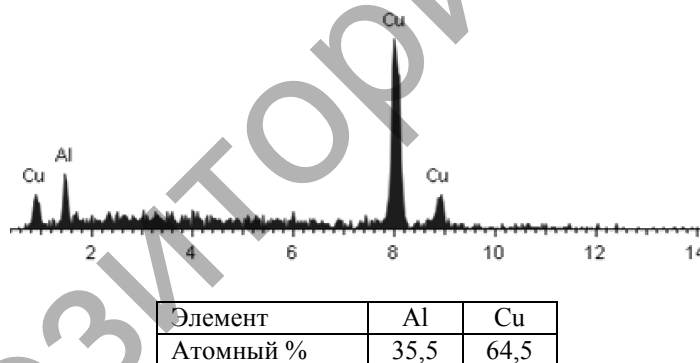


Рис. 13. Рентгеновская спектрограмма поверхности Cu после твердофазного превращения в зоне ее прохождения

При исследовании пластинки алюминия в сканирующем электронном микроскопе (рис. 14) с рентгеноспектральным микроанализом (рис. 15) были получены аналогичные результаты.

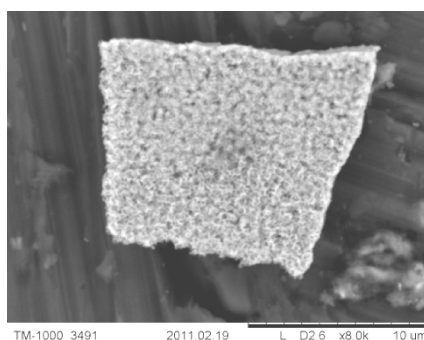


Рис. 14. Электронно-микроскопическое изображение зоны разрыва Al-Cu (поверхность Al) [8]

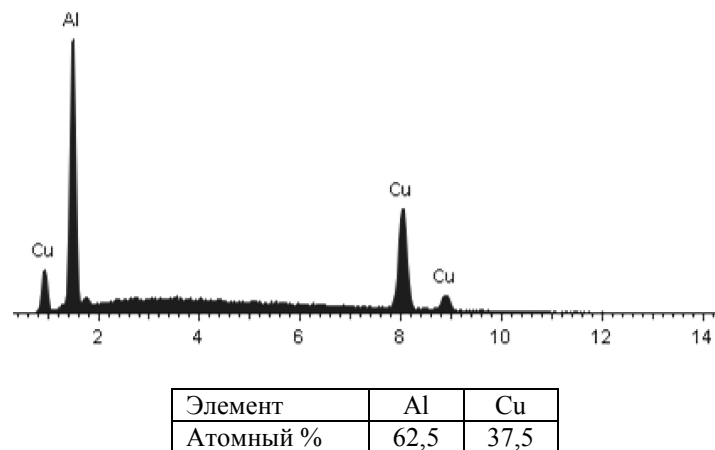


Рис. 15. Рентгеновская спектрограмма поверхности Al после твердофазного превращения в зоне прохождения механохимической реакции

Согласно модели [9] следовало ожидать появление фаз в системе Cu-Al с наименьшими температурами плавления. Однако при температуре ниже 100 °С соединения не произошло. При температуре 600 °С за короткое время прошла твердофазная реакция с образованием высокотемпературной фазы CuAl. Этот процесс оказался возможным благодаря большой скорости диффузии.

При сжатии металлов в зоне локализации пластической деформации наблюдается значительное увеличение скорости диффузии. Коэффициент диффузии достигает значений, характерных для предплавильных температур и выше.

Процесс формирования высокотемпературной фазы CuAl может быть описан с помощью уравнения Фоккера-Планка.

Т а б л и ц а

Коэффициенты диффузии в сплавах

Диффундирующий элемент	$D_0, \text{ м}^2/\text{с} (T, \text{ К})$
Cu в Cu	$10^{-11}-10574,115 \cdot 10^{-11}$
Al в Al	$10^{-11}-69,7 \cdot 10^{-11}$
Al в Cu	$10^{-19}-10^{-13} (914-1453 \text{ К})$
Cu в Al	$10^{-14}-10^{-12} (742-914 \text{ К})$

Используя данные таблицы, можно просчитать скорости направленной диффузии по формуле

$$v = (D_1 - D_2) \nabla N; \quad (3)$$

$$N = \frac{C_1}{C_1 + C_2},$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии двух диффундирующих металлов; C_1 и C_2 — их концентрации; N — относительная концентрация материала в начале процесса диффузии; ΔN — изменение относительной концентрации через некоторое время (время протекания процесса диффузии) [10].

Согласно [11] процессы аномально быстрой диффузии могут проходить под действием внешней вынуждающей силы. При этом перемещаются не отдельные атомы, а их группы, как это показано в работе [12]. Механизм трансформации обедненных зон в тетраэдры дефектов упаковки заключается в образовании согласованных смещений тетраэдрических групп атомов в направлении в область с избыточным свободным объемом (рис. 16).



Рис. 16. Тетраэдры дефектов упаковки в золоте, наблюдаемые с помощью электронного микроскопа: а, б) — группа ТДУ под двумя различными углами [13]

Аналогичный эксперимент был проведен с CuZn (латунь) и Pb. Соединение латуни со свинцом произошло при комнатной температуре и медленном сжатии (время сжатия 20 мин) с помощью наковален Бриджмена. В результате пластинка латуни прочно соединилась с кусочком свинца, т.е. прошла твердофазная реакция, инициированная только механической нагрузкой (рис. 17).

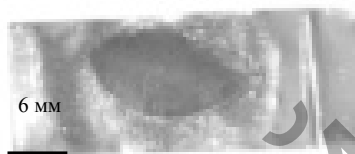
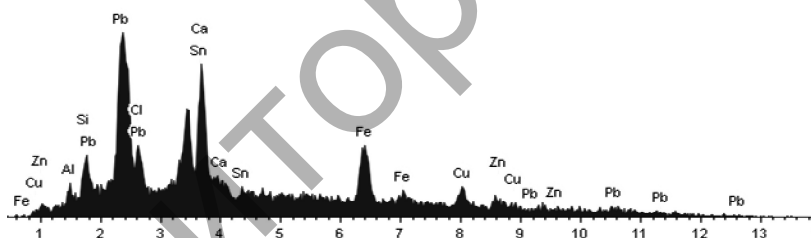


Рис. 17. Фотография образца CuZn-Pb после реакции

Рентгено-спектральным анализом были исследованы продукты твердофазной реакции (рис. 18).



Название	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb
Атомы	1,3	2,9	4,1	9,9	20,7	1,2	3,1	23,7	33,2

Рис. 18. Рентгеновская спектрограмма поверхности образца CuZn-Pb после твердофазного превращения в зоне ее прохождения

Приведенные результаты эксперимента свидетельствуют о перераспределении компонентов сплава и о выделении новых неизвестных фаз.

Процессы механохимических реакций в рассматриваемых системах могут быть описаны с позиции теории супераррениусовской релаксации [14], утверждающей, что при динамическом нагружении происходят локальное переключение химической связи и межатомные смещения вдоль направления приложенной нагрузки. Такие смещения наблюдаются кооперативно в системе возбужденных атомов [15]. Область перегруппировки частиц на локальном уровне (мезоскопическом) названа сдвиговой трансформационной зоной (СТЗ). Внутреннее состояние системы характеризуется величиной ее плотности. В простейшей форме СТЗ-теория включает два типа зон, обозначенных (+) и (-) с величинами плотности n_+ и n_- , ориентированных вдоль выбранной оси сдвигового напряжения. Зоны каждого типа преобразуются друг в друга в процессе элементарного сдвига. Средняя скорость нагрузки выражается следующим уравнением:

$$\dot{\gamma} = A_0 (R_+ n_+ - R_- n_-).$$

Здесь γ усреднена по заселенности зон n_+ и n_- так, что переориентация происходит с вероятностью R_+ и R_- соответственно.

Динамика свободного объема включает два механизма: сжатие с ростом плотности и превращение макроскопической работы в энтальпию «расширяющейся» среды. Активационный объем может отличаться от объема, зависящего от деформации, поскольку две элементарных перестройки — сдвиг и сжатие включают различные относительные движения молекул. При этом для вероятности перегруппировки частиц (трансформации) R_{\pm} и для кинетики возрастания свободного объема используются следующие уравнения:

$$R_{\pm} = R_0 \exp\left(\frac{-v_0}{v_f}\right) \exp\left(\frac{\sigma}{\bar{\sigma}}\right),$$

$$\left(\frac{dv_f}{dt}\right) = -E_1 \exp\left(\frac{-v_1}{v_f}\right) + A_V \sigma \left(\frac{d\varepsilon^P}{dt}\right),$$

где v_0 — свободный объем вблизи зоны трансформации, необходимый для смещения частицы в поле напряжения сдвига; \bar{v}_f — средний свободный объем; v_1 — свободный объем, необходимый для смещения частицы при уплотнении структуры в отсутствие напряжения сдвига (причем $v_1 < v_0$, поскольку при перегруппировке, связанной с уплотнением, требуется меньший свободный объем, чем при перегруппировке, обусловленной сдвигом); σ — напряжение; ε^P — пластическая деформация; $\bar{\sigma}$ — некоторое усредненное напряжение; R_0 , E_1 и A_V — константы.

В возбужденном состоянии в твердом теле происходит необратимый переход между его внутренними состояниями. Авторы [14, 15] разделили свободную энергию активации перехода атома или группы атомов в возбужденное состояние на две составляющие — энергию переключения межатомной связи и сдвиг. Эта энергия необходима для переориентации небольшой группы атомов. Авторы постулируют, что при достаточно низких температурах система туго зажата и локализованные молекулярные переориентации могут быть включены энтропийно в виде струны беспорядка, проходящей насквозь через материал.

Любой твердофазный процесс осуществляется благодаря диффузии, однако механизмы диффузии являются предметом острых дискуссий. Это происходит в основном из-за сложности проверки механизмов диффузии экспериментальным путем. Нагрузка создает сдвиг, который приводит к переключению химических связей и изменяет симметрию кристаллической фазы [16].

Таким образом, проведенный в работе анализ особенностей структурообразования (ротационных сдвигов, внутренних изгибов атомной решетки, достигающих 100 градусов/мкм и выше) может быть описан с точки зрения теории сдвиговой трансформационной зоны [14].

Выводы

1. В результате динамического нагружения обнаружены механохимические реакции в системе Ni-Ti в массивном состоянии.
2. Механохимические реакции в двухслойных пленках Ni-Ti привели к образованию смеси нанокристаллических фаз на основе никеля и титана.
3. Особенности структурной перестройки в процессе механохимических реакций могут быть описаны в рамках теории сдвиговой трансформационной зоны, основанной на модели возбужденных атомов.
4. В двухслойной системе Cu-Al при сжатии сформировалась высокотемпературная фаза CuAl благодаря значительному тепловому эффекту, приводящему к локальному разогреву в зоне контакта.
5. В двухслойной системе Cu-Pb при комнатной температуре в результате механохимической реакции, инициированной динамической нагрузкой, достигнута взаимная растворимость металлов (Cu, Pb) друг в друге.
6. Исследование структурно-фазовых превращений при деформации тройной композиции Cu-Zn-Pb подтверждает соединение этих металлов при комнатной температуре.

Авторы благодарят А.А.Веригина и Г.В.Бондаренко за проведение химического анализа исследуемых образцов.

Список литературы

1. Smolyakov V.K. Comb. Explosive Shock Waves 41. — 2001. — P. 319.
2. Leitsin V.N., Dmitrieva M.A. Chemistry in interests of steady development 13. — 2005. — P. 271.
3. Abylkalykova R.B., Kveglis K.I. et al. Solid-Phase Synthesis and Martensite Transformations in Thin Films and Bulk Materials Ni-Ti Systems. — Almaty, 2007. — P. 193.
4. Hirsh P., Khovi A. et al. Electron microscopy of thin crystals. — M.: Mir, 1968. — 562 p.
5. Pearson W.B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. — New York: Wiley Interscience Inc., 1972. — 870 p.
6. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu. Phys. Status Solidi A 69. — 1982. — P. 85.
7. Kolosov V.Yu. Proc. XII ICEM, Seattle, San Francisco Press. — 1990. — Vol. 1. — P. 574.
8. Gouldstein Dzh., Jakovic H. Practical scanning electron microscopy. — M.: Mir, 1978. — 656 p.
9. Greil E.M. Research NiAl and M_3A1 // Mechanical properties of metallic compounds. — M.: Metallurgiya, 1982. — P. 256–299.
10. Pearson W.B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. — New York: Wiley Interscience Inc., 1972. — P. 870.
11. Rozhanskii V.N., Berezhkova G.V. // Phys. Stat. Sol. — Vol. 6. — 1964. — P. 185.
12. Brown W.F. Relaxational Behavior of Fine Magnetic Particles // J. Appl. Phys. — 1959. — Vol. 30. — № 4. — P. 130–132.
13. Kolosov V.Yu. Tholen A.R. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films // Acta Materialia. — 2000. — Vol. 48. — P. 1829.
14. Maloney C., Lemaitre A. Universal Breakdown of Elasticity at the onset of Material Failure // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — № 19. — P. 195501(1–4).
15. Langer J.S., Lemaitre A. Arhiv: cond-mat.0411038v11998, 2004.
16. Jonn J. Gilman Mechanochemistry. — M.: Nauka, 1996. — Vol. 274. — P. 65.

УДК 538.95.405

Условия самоорганизации трибологических систем

Self-organizing conditions of tribological systems

Юров В.М.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Үйкелу процесінде термодинамикалық моделін қолданып, өздік ұйымдастыру шарты қарастырылды. Термодинамикамен, апарат теориясымен байланысы зерттелді. Үйкелу жүйелерінің өздік ұйымдастыру деңгейін арттыру әдістері ұсынылды. Жүйе ұйымдастыру деңгейінің үйкелісі беттік тартылыспен байланыстылығы көрсетілді. Металдың бетіне түсірілген қабықша қалыңдығын оңтайландыру жолдары келтірілді.

On the basis of thermodynamic model the problem of self-organizing metal systems during friction is presented. The question on connection of thermodynamics with the theory of the information is considered. Methods of increase of a level of the organization of systems with friction are offered. It is shown, that the level of the organization of system with friction is essentially dealt with its superficial tension. Questions of optimization of thickness of a film rendered on metal surfaces are considered.

Введение

Как отмечается в работе [1], существует традиционное мнение, что трение является разрушительным процессом, направленным на необратимое диспергирование поверхностного слоя материала трущихся тел. Согласно термодинамике Клаузиуса должен наблюдаться рост энтропии, т.е. рост необратимого беспорядка в замкнутой системе, которой по мнению многих авторов и является изнашиваемая пара трения. Если считать, что пара трения обменивается веществом и энергией с окружающей средой, т.е. является термодинамически открытой системой, то и представления об этом объекте могут быть иными.