



The peculiarities of the structural modifications in copper initiated by the processes of dynamic influence and ultradeep penetration of microparticles are studied.

Е. И. МАРУКОВИЧ, ИТМ НАН Беларуси, Ю. С. УШЕРЕНКО, ИПК и ПК БНТУ

УДК 621.74

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МЕДИ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ

Введение. Фазовые переходы в металлах и сплавах происходят по диффузионному и бездиффузионному механизмам. По бездиффузионному механизму реализуются динамические фазовые переходы, аналогичные мартенситному превращению, массоперенос в металлическом твердом теле обеспечивается за счет сдвиговых деформаций [1]. Качественное отличие динамических процессов от статических заключается в том, что флуктуация деформации и энергии в статическом процессе является исключением, тогда как в динамическом процессе наличие таких флуктуаций – правилом [2].

Широкие возможности динамической обработки металлов и их сплавов определяются тем, что развиваемые давления могут достигать десятков и сотен ГПа при воздействии пиковых нагрузок за $\sim 10^{-6}$ с [1]. Такие процессы оцениваются за счет изменения давлений, скорости и величины массопереноса.

Введение дискретных частиц порошка в металлические преграды на относительные глубины в 100–10 000 калибров называют сверхглубоким прониканием [3]. При этом микроударники движутся в твердом теле, как бы, не встречая сопротивления. Структурные изменения в металлах и сплавах, обработанных высокоскоростным потоком частиц, складываются из действия ударных волн, созданных при соударении потока частиц с преградами, и из воздействия частиц, внедренных в образец [2–6]. Изменения структуры, связанные с воздействием частиц, носят локальный характер. Канальные структуры, возникающие при внедрении дискретных частиц, имеют сложное строение: волокна, состоящие из материала преграды с измененной структурой, остатков частиц и продуктов их взаимодействия [2–8]. Использование явления сверхглубокого проникания (СГП) как физическо-го инструмента позволяет эффективно изменять

физико-механические свойства в объеме металлических изделий [3].

Медь является хорошо исследованным металлом и широко применяется во многих областях промышленности. Процессы динамической перестройки структуры зависят от параметров исходного материала, однако в настоящее время нет обобщенных результатов, связанных с изменениями структуры и свойств меди в условиях СГП. Исследования изменений динамического массопереноса, структуры в меди и ее сплавах при СГП изучены недостаточно, хотя имеется большая вероятность получения нетривиальных результатов и возможность сохранения «специфических» дефектов, возникающих под действием динамических нагрузок [3].

Цель настоящей работы – изучение особенностей структурных изменений в меди, инициированных процессами динамического воздействия и сверхглубокого проникания микрочастиц.

Изменения, возникающие в меди при динамическом массопереносе в плоской ударной волне

Рассмотрим результаты обработки медных преград потоками олова и цинка в режиме плоской ударной волны. Олово осаживали на поверхность медной преграды в виде исходного гальванического покрытия. При этом варианте обработки поверхностный слой олова имеет дендритную форму (рис. 1).

В следующем варианте порошок цинка наносили на поверхности медного образца и также подвергали нагружению в режиме плоской ударной волны.

На границе раздела между синтезированной метастабильной фазой и медной мишенью (рис. 2, б), которая находится в 15,2 мкм от границы раздела

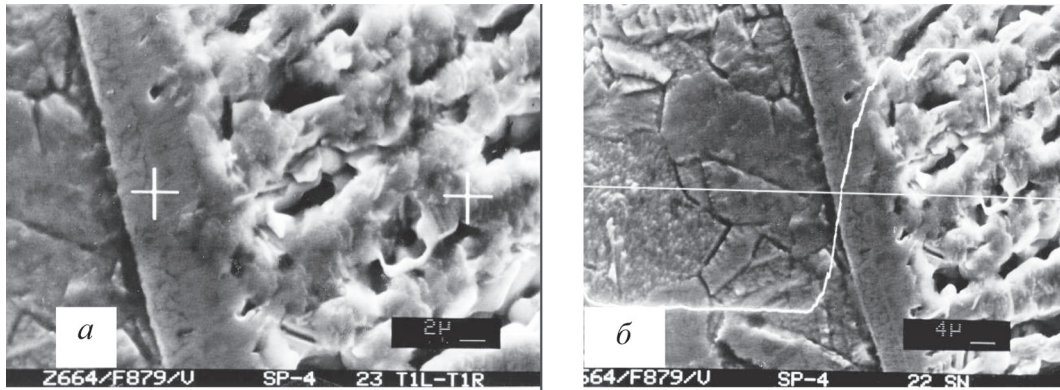


Рис. 1. Внедрение олова из гальванического покрытия при импульсном давлении ≈ 40 ГПа в медный образец: время динамического нагружения – 6 мкс, глубина зоны проникновения Sn $\cong 8$ мкм, концентрация в локальной зоне: *a* – в верхней точке (ближе к поверхности): Sn = 35,35%, Cu = 64,65%; в нижней точке: Sn = 11,51%, Cu = 88,49%; *a* – расстояние между точками микроанализа после удара – 23 мкм; *б* – падение концентрации вводимого олова до уровня в медной матрице (до 0%)

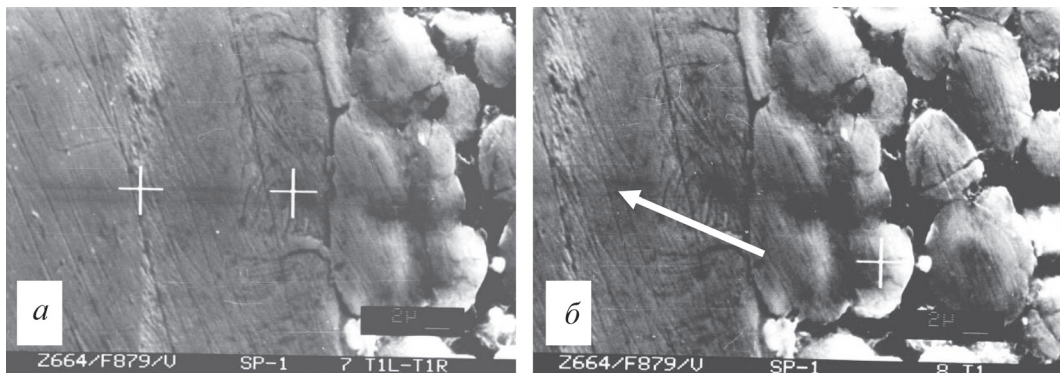


Рис. 2. Покрытие медной заготовки цинковым слоем при импульсном давлении 30 ГПа: *a* – верхняя точка: Cu = 29,21%, Zn = 70,79%, нижняя точка: Cu = 47,4%, Zn = 52,6%; *б* – покрытие (точка): Cu = 23,79%, Zn = 76,12%

нанесенного медно-цинкового покрытия, наблюдается скачкообразное падение концентрации цинка с 52,6 до 0%.

Медь ← олово: время действия импульса $\tau_{\text{imp}} = 6 \text{ мкс} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Расстояние массопереноса олова $L_{\text{Sn}} = 8 \text{ мкм}$, расстояние массопереноса меди $L_{\text{Cu}} = 23 \text{ мкм}$, а диаметр слоя массопереноса $d = 20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Процесс нагружения по плоской схеме реализуется при формировании пика высокого давления с резким падением амплитуды. Если принять, что процесс пикового давления происходит в течение 8 мкс, то скорость массопереноса олова $v_{\text{Sn}} = L_{\text{Sn}} / \tau_{\text{imp}} = 1,333 \text{ м/с}$, а скорость массопереноса меди $v_{\text{Cu}} = L_{\text{Cu}} / \tau_{\text{imp}} = 3,833 \text{ м/с}$. Соотношение скоростей массопереноса меди и олова составило $v_{\text{Cu}} / v_{\text{Sn}} = 2,875$.

Объем массопереноса меди $V_{\text{Cu}} = L_{\text{Cu}} \cdot S_{\text{Cu}} = 7,222 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$. Объем массопереноса олова $V_{\text{Sn}} = L_{\text{Sn}} \cdot S_{\text{Sn}} = 2,512 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$. Масса массопереноса меди $M_{\text{Cu}} = V_{\text{Cu}} \cdot \rho_{\text{Cu}} \cdot \%_{\text{Cu}} = 49,547 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$. Средний процент меди при переносе $\%_{\text{Cu}} = 76,57\%$.

Масса массопереноса олова $M_{\text{Sn}} = V_{\text{Sn}} \cdot \rho_{\text{Sn}} \cdot \%_{\text{Sn}} = 10,224 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$. Средний процент олова при переносе $\%_{\text{Sn}} = 55,755\%$. Суммарный массоперенос за счет импульса $M_{\text{Cu}} + M_{\text{Sn}} = 59,771 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$. Энергия, затра-

чиваемая на массоперенос $E_{\text{Cu-Sn}} = P_{\text{Sn}} (V_{\text{Cu}} + V_{\text{Sn}}) = 389,36 \text{ Дж}$.

Кинетическая энергия на массоперенос олова $E_{k\text{Sn}} = M_{\text{Sn}} \cdot v_{\text{Sn}}^2 / 2 = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$. Кинетическая энергия на массоперенос меди $E_{k\text{Cu}} = M_{\text{Cu}} \cdot v_{\text{Cu}}^2 / 2 = 363 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$. Суммарная кинетическая энергия, затрачиваемая на массоперенос $E_{k\Sigma} = E_{k\text{Cu}} + E_{k\text{Sn}} = 373 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$.

Энергия, затрачиваемая на преодоление статического сопротивления $E_{st} = E_{\text{Sn}} - E_{\Sigma} = 389,36 \text{ Дж}$ (кинетической энергией можно пренебречь).

Принято считать, что затраты энергии на динамические потери составляют 2–10%, а на затраты на преодоление статического сопротивления кристаллической решетки материала преграды – 90–98% [2].

Тогда примем, что E_{Sn} состоит на 90–98% из затрат на преодоление статического сопротивления $E_{st} = 350\text{--}381 \text{ Дж}$. Соответственно $E_{\text{imp}} = 7,78\text{--}38,93 \text{ Дж}$. Принимая, что медь и олово перемещаются одновременно во взаимно противоположных направлениях, получаем

$$v_{\text{Sn}}^1 = \sqrt{\frac{2E_{\text{imp}}}{M_{\text{imp}}}} = 510 \text{ м/с},$$

$$v_{Sn}^2 = \sqrt{\frac{2E_{imp}}{M_{imp}}} = 1155,0 \text{ м/с.}$$

Время динамического массопереноса меди и олова равно времени пикового давления в преграде и составляет $\tau_{impCu} = \frac{L_{Cu}}{v_{Cu}} = 1,99 \cdot 10^{-8} - 4,50 \cdot 10^{-8}$ с. Доля времени нагружения, при котором реализуется пиковая нагрузка и соответственно происходит динамический массоперенос, составляет 0,75–0,331%.

Рассмотрим массоперенос в системе медь ← цинк. Цинк при нагружении плоской ударной волной с пиком давления $P_{Zn} = 30$ ГПа проникает на глубину $L_{Zn} = 15,2$ мкм, а медь – на глубину $L_{Cu} = 22,8$ мкм в покрытие и выносятся с глубины к поверхности.

Объем массопереноса меди $V_{Cu} = L_{Cu} \cdot S_{Cu} = 7,159 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$. Объем массопереноса цинка $V_{Zn} = L_{Zn} \cdot S_{Zn} = 4,472 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$. Энергия, затрачиваемая на массоперенос $E_{Cu-Zn} = P_{Zn} (V_{Cu} + V_{Zn}) = 349$ Дж.

Масса массопереноса меди $M_{Cu} = V_{Cu} \cdot \rho_{Cu} \cdot \%_{Cu} = 21,462 \cdot 10^{-6}$ кг. Средний процент меди при переносе $\%_{Cu} = 33,46\%$. Масса массопереноса цинка $M_{Zn} = V_{Zn} \cdot \rho_{Zn} \cdot \%_{Zn} = 21,203 \cdot 10^{-6}$ кг. Тогда $M_{Zn} + M_{Cu} = 42,665 \cdot 10^{-6}$ кг. Средний процент цинка при переносе $\%_{Zn} = 66,50\%$.

Поскольку при внедрении порошка цинка нет затрат на разрушение покрытия (как в случае с оловом), то принимаем долю энергии, расходуемую на динамические потери $\approx 0,1$, т. е. $E_{impZn-Cu} = 34,9$ Дж.

Принимаем, что медь и цинк перемещаются одновременно во взаимно противоположных направлениях. Исходя из этих представлений, скорость динамического массопереноса составляет:

$$v_{Sn} = \sqrt{\frac{2E_{impCu-Zn}}{M_{impCu-Zn}}} = 1279 \text{ м/с.}$$

Очевидно, что в варианте Cu – Sn (гальваническое покрытие) динамический массоперенос во

взаимно противоположных направлениях составляет 31 мкм, в варианте медный образец – порошок цинка – 38 мкм, т. е. в 1,225 раз больше. Принимаем, что энергия, затрачиваемая на массоперенос $E_{Cu-Sn} = 389$ Дж, а на массоперенос во втором варианте $E_{Cu-Zn} = 349$ Дж. Динамическая составляющая для первого варианта $E_{imp Sn-Cu} = 7,7$ Дж, а для второго варианта $E_{imp Zn-Cu} = 34,9$ Дж. Таким образом, увеличение динамического массопереноса по глубине Zn – Cu по сравнению с динамическим массопереносом Sn – Cu достигается увеличением затрачиваемой энергии на динамический массоперенос в 4,5 раза.

Изменения, возникающие в структуре меди при ее прошивке сгустками дискретных микрочастиц SiC

Двойники и субзерна формируются в меди при нагружении ударными волнами с давлением 17–40 ГПа [7]. Следовательно, при СГП в областях двойникования и формирования субзерен локальное давление составляло не менее 17 ГПа. Двойникование, так же как и образование ячеистой дислокационной структуры, наблюдалось не во всех зернах исходной медной матрицы. Это связано с неоднородностью воздействия потока частиц, а также с различной ориентацией зерен. В широком диапазоне увеличений структуры (рис. 3, а, б) можно видеть высокую дефектность поверхности образца.

Если на рис. 3, а видны многочисленные следы локальных течений (показаны стрелками), то на рис. 3, б можно наблюдать многочисленные наноструктурные элементы (размеры менее 100 нм), имеющие развитую поверхность.

Следы локальной деформации выявляются в разных зонах образца при металлографическом и электронно-микроскопическом исследовании (рис. 4). Структурные исследования показывают, что эти области переходят в участки сильного локализованного течения. Течение носит преимущественно

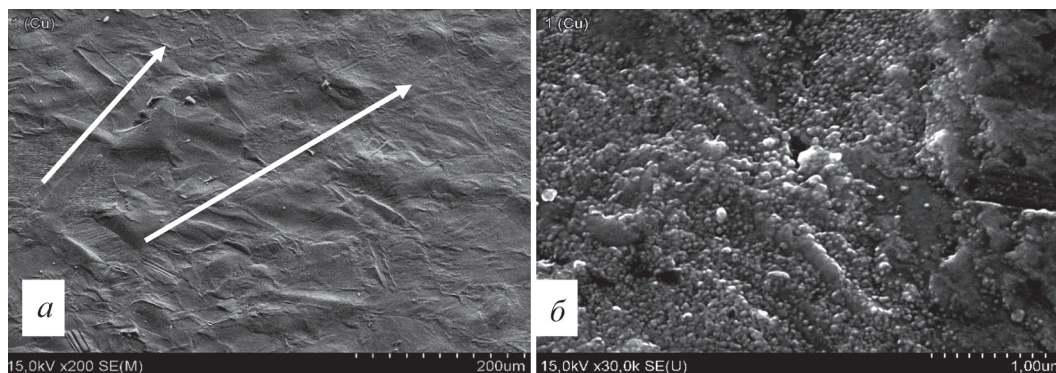


Рис. 3. Развитая поверхность образца меди после прошивки частицами порошка из карбида кремния: а – зоны локального пластического течения; б – наномодифицированный материал

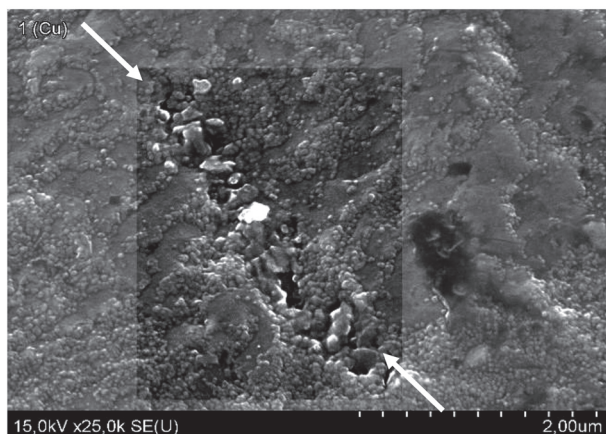


Рис. 4. Зона локального массопереноса (канальная зона)

сдвиговой характер, степень деформации составляет 60% [7].

На примере рис. 5, 6 можно увидеть реализацию локального легирования канальных зон. В канальных зонах обнаружены остатки частиц карбида кремния [7]. При упругопластическом взаимодействии проникающих частиц с медной преградой микрообъемы, примыкающие к каналам проникания, претерпевают значительную пластическую деформацию и легируются материалом частиц [7]. После прохождения частиц происходит снижение давления в области позади частиц и релаксация напряжений за счет частичного залечивания канала [6].

Микроанализ канального структурного элемента (см. рис. 4) показал переменное содержание кремния в меди от 3 до 17 мас.%, а на рис. 6 ми-

кроанализом установлена зона с содержанием кремния 19 мас.%.
Процесс формирования новых элементов структуры в режиме СГП зависит от размера ударника. При использовании карбида кремния различных фракций (12,5, 55, 100, 180 мкм) в объеме медной матрицы возникают структурные элементы разных размеров. Статистический анализ изменений параметров структуры в зависимости от размеров исходных ударников приведен в табл. 1.

Таблица 1. Изменение параметров формирования структуры меди в зависимости от исходного размера ударника

$d_p \cdot 10^{-6},$ м	$d_{c.m} \cdot 10^{-6},$ м	$P \cdot 10^9,$ Н/м ²	$M_d \cdot 10^{-3},$ кг	$M_t \cdot 10^{-3},$ кг	$v_t, \text{ м/с}$	$v_{com}, \text{ м/с}$	$C, \%$	$D, \text{ мм}^2$
12,5	0,672	13,74	6,13	37,62	1607	1137	0,58	35758
55	0,822	27,9	3,19	19,53	2233	1579	0,302	11333
100	0,595	22,37	3,96	24,3	2000	1415	0,375	20535
180	0,616	20,68	4,30	26,82	1904	1347	0,406	16714

Примечание: d_p – диаметр исходного ударника; P – давление на первой стадии СГП; $d_{c.m}$ – средний диаметр активированной микрозоны; M_t – масса вещества, выброшенная из преграды; M_d – масса материала канальной дефектной зоны; v_t – скорость выброса материала из канала; v_{com} – скорость сжатия стенок канала; D – плотность активированных зон в единичной площадке; C – доля активированных микрозон.

Эта особенность процесса сверхглубокого проникания используется для определения параметров динамического массопереноса [7]. При заданной энергии удара в зависимости от среднего размера ударника следует, что в интервале используемых

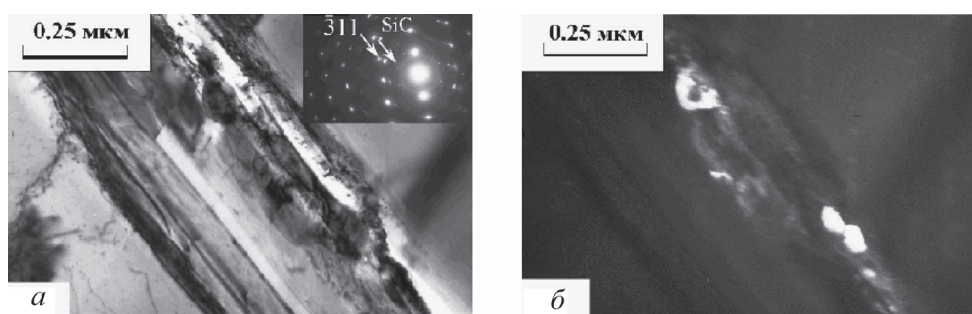


Рис. 5. Участок канального элемента в меди (а, б): а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение частиц SiC в рефлексах 015_{SiC} и 014_{SiC}

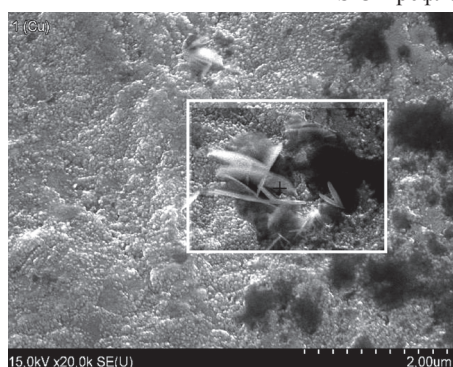


Рис. 6. Зона взаимодействия с карбидом кремния

размеров частиц карбида кремния реализуется давление в диапазоне 13–27 ГПа. Такие величины давления хорошо совпадают с результатами, полученными в ИФМ УрО РАН [6].

Активация структуры обработанной меди

Можно предположить, что в течение периода ударно-волнового воздействия в твердом теле возникает переход микроструктуры в возбужденное нестабильное состояние [1, 2]. Материал в таких условиях активируется. Поверхность образца протравлена раствором хлористого железа. Наблюдаются вытравленные каналы структуры (рис. 8).

Отличие этих структурных элементов заключается в выявлении при кратковременном травлении на поверхности зон прямоугольной формы. Частицы порошка карбида кремния имеют форму, подобную кубу или параллелепипеду. Предположим, что при прошивке меди частицами карбида кремния исходно формируются каналы элементы с прямыми или острыми углами. Однако после прохождения частиц в таких канальных элементах при условии их пульсации в поперечном направлении под действием переменного поля давлений 17–40 ГПа углы должны были неизбежно захлопнуться. Сохранение прямоугольной формы в поперечном сечении канального элемента служит доказательством реализации многократной пульсации медной матрицы на оправке из частиц карбида кремния.

В работах ИФМ УрО РАН утверждается, что характер взаимодействия большей части проанализированных частиц с медной матрицей является преимущественно упругим и не приводит к заметной пластической деформации меди [6]. Возникает явное противоречие между утверждениями о высоком уровне давления, локальной деформации и интенсивном динамическом массопереносе в меди и отсутствием интенсивной пластической де-

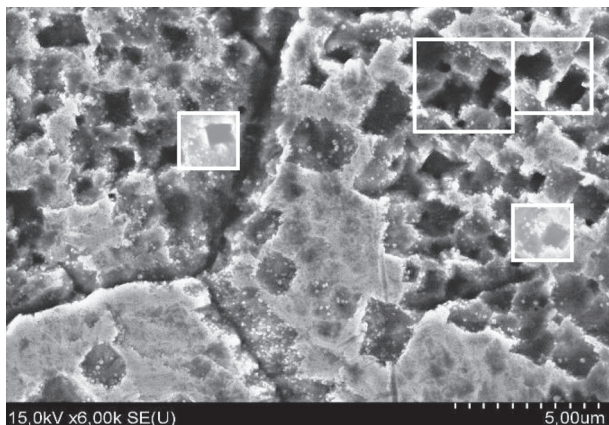


Рис. 8. Зона интенсивной пластической локальной деформации с вытравленными объемами медных канальных элементов прямоугольной формы

формации. Процессы пластической деформации, легирования, активации материала образца реализуются в локальных (волоконных) зонах.

В результате анализа изменений параметров структуры медных образцов (рис. 8) установлено, что за счет активации травления активированных зон – поперечных сечений канальных структурных элементов поверхностная пористость увеличилась в 99 раз, а плотность вытравленных дефектов – в 160 раз (табл. 2).

Таблица 2. Изменение параметров структуры меди после динамической обработки и травления

Вид обработки	Дефектность структуры C , %	S , мкм ²	Плотность D , мм ⁻²	Глубина образца, мм
СПП -SiC	0,302	0,354	11333	24
СПП -SiC+травление	29,7	0,29	1820000	24

Примечание: средний размер частиц 55 мкм, глубина на 24 мм.

Наблюдаемая активация при травлении канальных элементов, созданных в меди при введении сгустков частиц карбида кремния, по-видимому, связана с наномодификацией структуры, показанной на рисунке 3, б.

Выводы

В результате высокоэнергетической прошивки медных преград сгустками дискретных частиц реализуется локальная деформация и импульсы высокого давления (17–40 ГПа). Полученные изменения структуры позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Время динамического массопереноса меди и олова равно времени пикового давления в преграде и составляет $\tau_{\text{impCu}} = 4,50 \cdot 10^{-8} - 1,99 \cdot 10^{-8}$ с.
2. Увеличение динамического массопереноса по глубине в варианте Zn – Cu по сравнению с динамическим массопереносом в варианте Sn – Cu достигается за счет увеличения затрачиваемой на динамический массоперенос энергии в 4,5 раза.
3. Активация локальных объемов медного образца (канальных структурных элементов) привела к ускорению процесса травления в 99 раз, увеличению плотности дефектов в 160 раз. Активация реализуется за счет локального динамического массопереноса, пластической деформации и легирования, что приводит к наномодификации обработанной сгустками SiC медной матрицы.
4. Формирование прямоугольной формы в поперечном сечении канального элемента служит доказательством реализации пульсации медной матрицы на оправках из частиц карбида кремния.

Литература

1. Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах / Под ред Р. Ф. Трунина. Арзамас: ВНИИЭФ, 1992.
2. The physics of superdeep penetration phenomenon / J. Owsik, K. Jach, S. Usherenko, Yu. Usherenko, O. Figovsky, V. Sobolev // Journal of Technical Physics (Polish Academy of Sciences). 2008. Vol. 49. N 1. P. 3–25.
3. У ш е р е н к о С. М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Минск: НИИИПсОП, 1998.
4. Структурные изменения железоникелевых сплавов, вызванные действием высокоскоростного потока порошковых частиц. I. Эффекты ударно-волнового нагружения / В. И. Зельдович, Н. Ю. Фролова, И. В. Хомская и др. // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 91. № 6. С. 72–79.
5. Структурные изменения в железоникелевых сплавах, вызванные действием высокоскоростного потока порошковых частиц. II. Эффекты сверхглубокого проникания / В. И. Зельдович, И. В. Хомская, Н. Ю. Фролова и др. // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 93. № 5. С. 86–94.
6. Структурные превращения и эффекты локализации деформации в меди под действием высокоскоростного потока порошковых микрочастиц / И. В. Хомская, В. И. Зельдович, Н. Ю. Фролова и др. // Материалы Междунар. симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2005 и Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-2005. 2006. Т. 70. С. 1054–1056.
7. Структурные и фазовые превращения в меди при сверхглубоком проникновении микрочастиц / С. М. Ушеренко, Ю. С. Ушеренко, Е. И. Марукович, В. В. Соболев // Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов. Днепрпетровск: Арт-Пресс, 2007. С. 202–218.