



ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ СОЕДИНЕНИЯ Cu–Ta, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Б. А. ГРИНБЕРГ, д-р физ.-мат. наук, **О. А. ЕЛКИНА**, инж., **О. В. АНТОНОВА**, канд. физ.-мат. наук,
А. В. ИНОЗЕМЦЕВ, инж. (Ин-т физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ),

М. А. ИВАНОВ, д-р физ.-мат. наук (Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев),
чл.-кор. РАН **В. В. РЫБИН** (СЗО Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова, г. Санкт-Петербург, РФ),
В. Е. КОЖЕВНИКОВ, канд. техн. наук (ОАО «Уральский завод хим. машиностроения», г. Екатеринбург, РФ)

Исследована структура переходной зоны соединения металлов, не имеющих взаимной растворимости. Определено, что у соединения Cu–Ta, полученного сваркой взрывом, поверхность раздела не является гладкой, а содержит выступы размером примерно 5...10 мкм. Переходная зона соединения состоит из хаотически распределенных областей меди и тантала, не испытавших расплавления, и зон локального расплавления меди, содержащей наночастицы тантала размером 30...50 нм. Два процесса — образование выступов на поверхности раздела и зон локального расплавления — определяют перемешивание материалов, не имеющих взаимной растворимости.

Ключевые слова: сварка взрывом, ограниченная растворимость, формирование соединения, переходная зона, локальное расплавление, наночастицы

При многообразии используемых материалов и режимов сварки важной является проблема перемешивания в переходной зоне вблизи границы раздела в сварных соединениях, полученных сваркой взрывом. Именно структура переходной зоны определяет возможность сцепления двух материалов. Для различных пар свариваемых материалов перемешивание представляет собой сложный процесс, особенно для пары металл–интерметаллид, а также для металлов, не имеющих взаимной растворимости.

Трудности сварки металлов с интерметаллидами обусловлены тем, что, во-первых, последние являются высокотемпературными химическими соединениями с прочными межатомными связями, а, во-вторых, характеризуются повышенной хрупкостью. Тем не менее посредством сварки взрывом удалось получить соединение титана с орторомбическим алюминидом титана [1–9].

Для металлов, не имеющих взаимной растворимости, проблема перемешивания также достаточно актуальна. Чтобы выяснить, насколько важным фактором является наличие взаимной растворимости исходных материалов, для сварки взрывом выбрана пара металлов медь–тантал, которые в обычных условиях не имеют взаимной растворимости, причем в жидком состоянии образуют несмешивающиеся взвеси. Принцип их образования попытается исследовать в настоящей работе.

В качестве исходных материалов взяты тантал марки ТВЧ и медь М1. Сварку выполняли в ОАО

«Уральский завод хим. машиностроения» (г. Екатеринбург, РФ) по разным схемам и на различных режимах, после чего выбрали соединения для дальнейших исследований. Использовали параллельное расположение пластин. Толщина пластины тантала составляла 1 мм, а меди — 4 мм, зазор между пластинами — 1 мм. Медную пластину метали на танталовую, которая лежала на подкладной пластине из титана и стали толщиной (4,5 + 20) мм. Скорость детонации составляла 2680 м/с. Пластины соударялись под углом 5,22° со скоростью 234 м/с. Выбор параметров режима сварки соответствовал нижней границе свариваемости. Такой режим сварки, традиционно используемый ОАО «Химмаш», является наиболее экономичным из-за меньшего заряда и соответственно меньших затрат на взрывчатые вещества. При этом уменьшается воздействие ударной волны на окружающие объекты.

Металлографический анализ проводили методом оптической микроскопии (ОМ) на оптическом микроскопе «Eriquant», снабженном вычислительным комплексом SIAMS. Микроструктуру сварных соединений исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на просвечивающих электронных микроскопах «JEM 200CX» и «CM-30 Super Twin», методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующих электронных микроскопах «Quanta 200 3D» и «Quanta 600» с максимальным разрешением около 2 нм, а также с помощью ионной пушки Fashione 1010 ION MILL.

На микроструктурах поперечного сечения переходной зоны соединения Cu–Ta отчетливо видно, что граница раздела является неоднородной

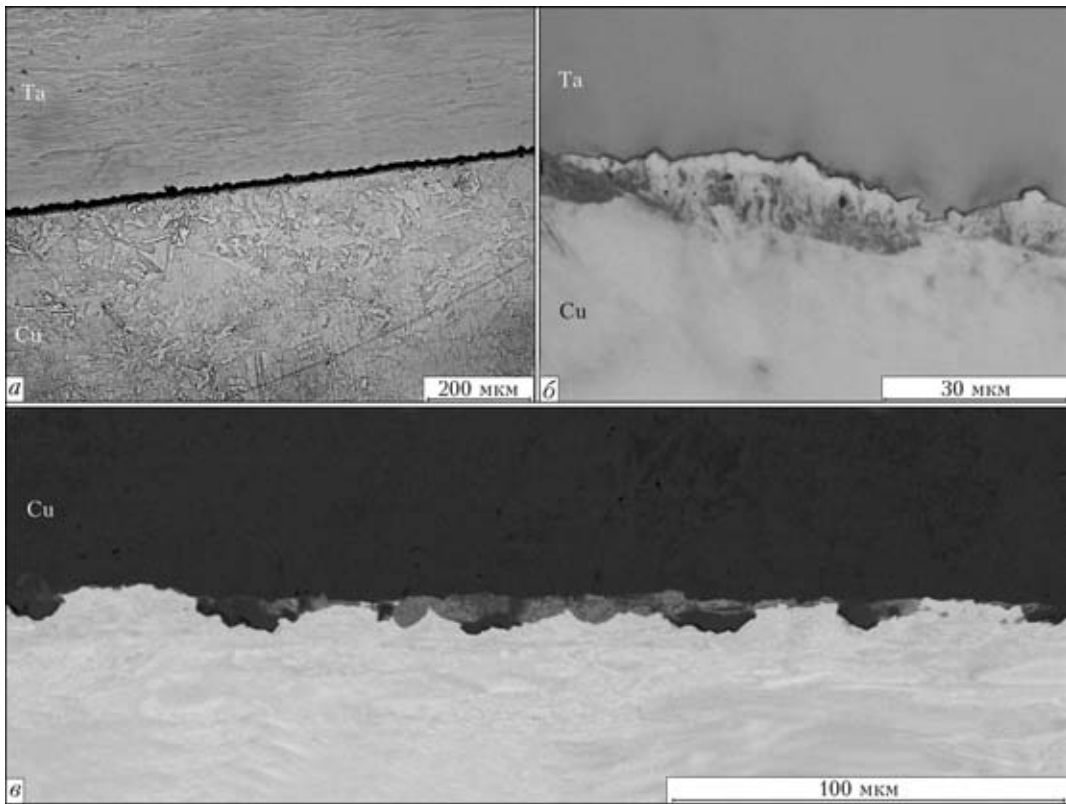


Рис. 1. Микроструктуры поперечного сечения границы раздела в соединении Cu–Ta, полученные методом ОМ (а, б) и СЭМ (в)

(рис. 1, а) и имеет толщину примерно 5...10 мкм (рис. 1, б, в). Как оказалось, у исследуемого соединения граница раздела не является волнообразной, а поверхность раздела гофрированной, что хорошо видно на микроструктуре продольного сечения границы раздела в соединении Cu–Ta (рис. 2). Вместо параллельных полос, характерных для гофрированной поверхности границы раздела, микроструктура состоит из пятен трех цветов — белого, черного и серого. Это свидетельствует о том, что переходная зона включает хаотически распределенные области трех типов. В

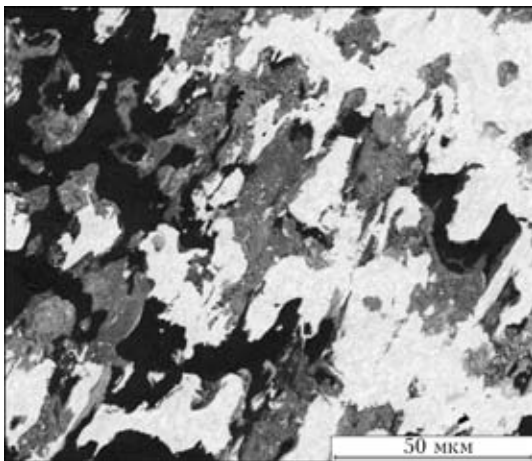


Рис. 2. Микроструктура продольного сечения границы раздела в соединении Cu–Ta, полученная методом СЭМ (белые пятна — тантал; черные — медь; серые — смесь тантала с медью)

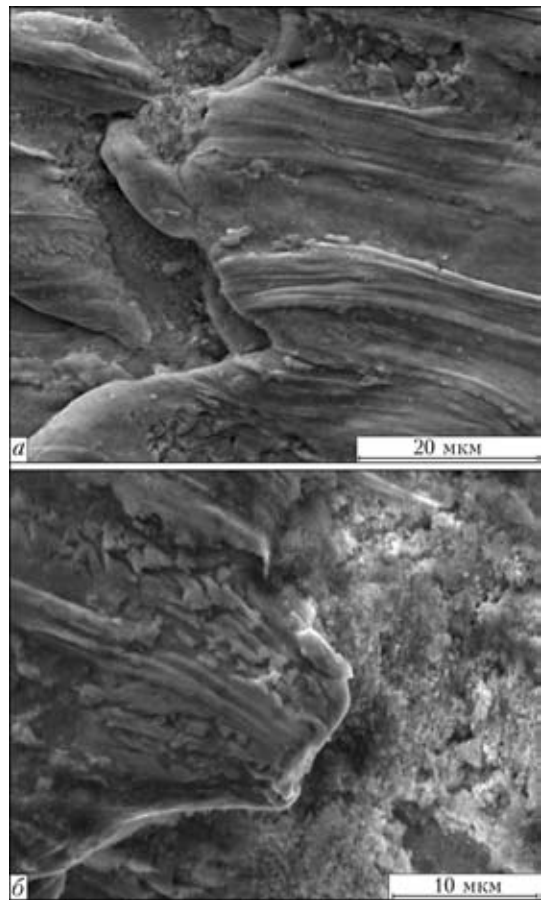


Рис. 3. Микроструктуры продольного сечения переходной зоны соединения Cu–Ta, полученные методом СЭМ (медь полностью вытравлена)

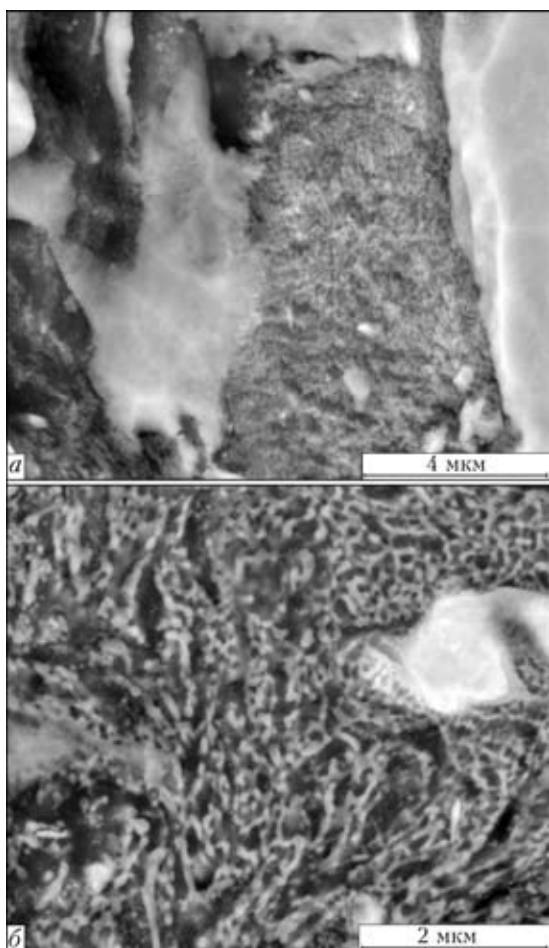


Рис. 4. Микроструктуры продольного сечения соединения Cu–Ta, полученные методом СЭМ с разным увеличением

продольном сечении границы раздела Cu–Ta (см. рис. 2) эти области имеют примерно одинаковые размеры (30...50 мкм). Они также видны и на микроструктуре поперечного сечения границы раздела (см. рис. 1, в).

В соединении Cu–Ta поверхность раздела соединения титана с алюминидом не является гладкой, а содержит выступы, которые хорошо видны на рис. 1 при разных увеличениях. Можно полагать, что именно эти выступы определяют форму границы раздела (см. рис. 1, а) в поперечном сечении границы соединения Cu–Ta и наличию областей трех цветов в продольном сечении (см. рис. 2). Размеры выступов (см. рис. 1, в) составляют примерно 5...10 мкм. Ранее [5] выступы были обнаружены в переходной зоне соединения титан–орторомбический алюминид титана; глубина их проникновения из одного материала в другой составляла десятки микрометров.

Данные о химическом составе областей трех цветов, образующих переходную зону, получены с помощью СЭМ по многочисленным замерам. Определено, что белому цвету соответствует зона тантала, а черному — меди. Особое внимание было обращено на область, имеющую серый цвет и называемую далее серой зоной. Для выяснения

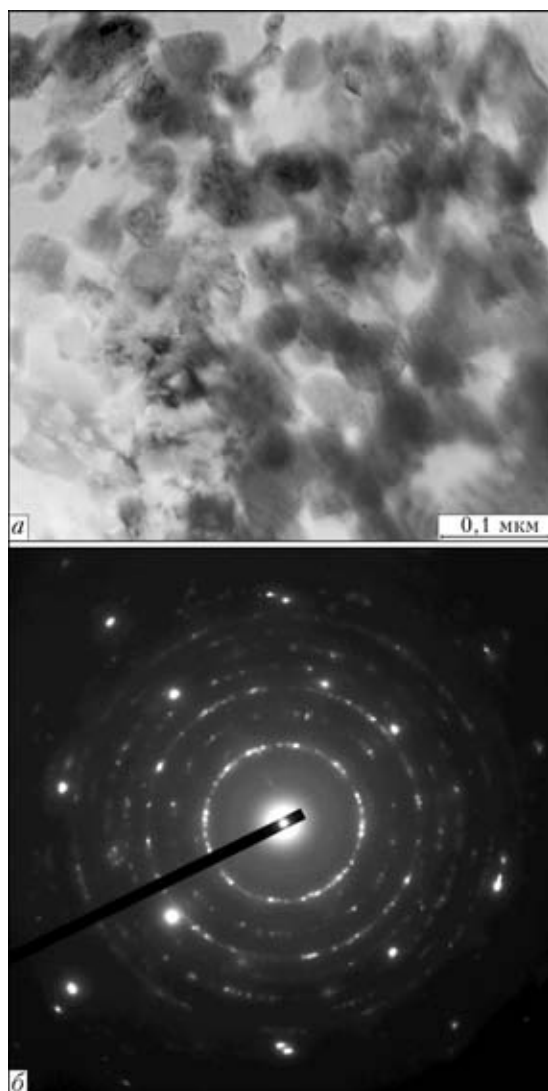


Рис. 5. Микроструктура серой зоны соединения Cu–Ta, полученная методом ТЭМ: а — светлопольное изображение; б — микродифракционная картина

ее структуры чрезвычайно важным является рис. 3, на котором с разным увеличением показано продольное сечение переходной зоны после того, как медь полностью вытравлена. На поверхности тантала видны его частицы, имеющие преимущественно нанометрические размеры (рис. 3, б).

В тех случаях, когда медь не вытравлена, при увеличении 5000 обнаружено, что концентрация обоих металлов в серой зоне примерно одинакова. Однако при большем увеличении (12000) становится ясно, что структура серой зоны неоднородная и концентрация обоих металлов различная — на одних участках больше меди, а на других — тантала. При этом внутренняя структура серой зоны не будет видна до тех пор, пока не использовано более высокое разрешение. При увеличении 25000 серая зона начинает структурироваться (рис. 4, а). Рядом с ней видны белая зона тантала и черная зона меди. На микроструктуре, полученной с большим увеличением (рис. 4, б),

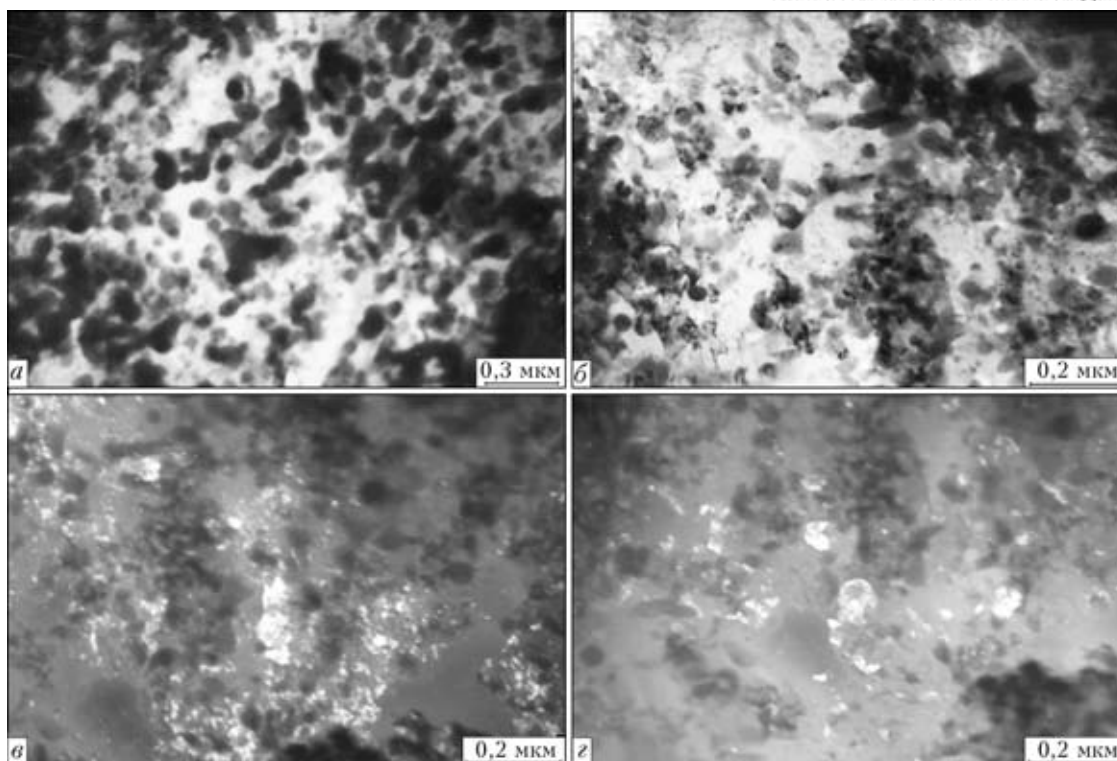


Рис. 6. Микроструктуры серой зоны соединения Cu–Ta, полученные методом ТЭМ (а–г — см. в тексте)

еще более отчетливо заметна микрогетерогенная структура серой зоны. Такой тип структуры свидетельствует о том, что именно серая зона является зоной перемешивания. Внутри серой зоны, чередующиеся микрообъемы белого и черного цвета неодинаковы; вытянутыми являются только черные области (медь).

Исследование соединения Cu–Ta методом ТЭМ затруднено. Для таких разнородных материалов подбор реактивов при изготовлении фольг достаточно сложен, поскольку под действием реактивов, подходящих для тантала, может быть полностью вытравлена медь. В связи с этим в настоящей работе фольги изготовлены с использованием ионной пушки.

Микроструктура серой зоны, полученная с помощью метода ТЭМ, дает представление об упомянутых выше микрообъемах. Заметим, что на этих изображениях тантал имеет темный оттенок. На светлопольном изображении (см. рис. 5, а) заметно множество темных частиц, имеющих форму, близкую к сферической, размеры которых составляют примерно 30...50 нм. На рис. 5, б отчетливо видна система колец, состоящих из отдельных рефлексов, расшифровка которых показала, что они принадлежат танталу. Сильные точечные рефлексы являются отражением от меди. Можно полагать, что именно наночастицы тантала остаются на его поверхности после того, как медь вытравлена (см. рис. 3). На рис. 6, а, б приведено светлопольное изображение серой зоны с разным увеличением. Здесь, как и на рис. 5, видны темные частицы. На рис. 6, в, г представлены

темнопольные изображения зоны соединения, что и на рис. 6, б, соответственно в рефлексе $\langle 111 \rangle$ Cu и в рефлексе $\langle 110 \rangle$ Ta. На обоих темнопольных изображениях видны частицы тантала. Электрограммы указывают на значительную ориентацию как частиц тантала, так и меди, а кроме того, на присутствие отдельных аморфных прослоек, имеющих характерную микродифракцию, состоящую из двух диффузных колец.

На рис. 7 видны также частицы оксидов меди. Расчет межплоскостных расстояний показал, что они достаточно точно совпадают со значениями, полученными для Cu_2O . Возможная причина образования оксидов меди состоит в следующем. При соударении пластин в сварочном зазоре впереди точки контакта образуется ударно-сжатый газ, насыщенный мелкодисперсными частицами меди. На основании данных работы [10] можно полагать, что в результате их горения возникают оксиды меди. Поверхностный слой тантала, участвующий в образовании соединения, имеет большую теплопроводность по сравнению с медью и прогревается до значительно меньшей температуры, чем медь. Возможно, с этим связано отсутствие оксидов тантала.

Кроме серой зоны, переходная зона содержит упоминаемые выше зоны меди и тантала (см. рис. 2). Как показал анализ, выполненный методом ТЭМ, все эти зоны не испытывают расплавления и имеют типичную для интенсивной пластической деформации структуру: для обоих материалов характерно наличие полосовой структуры и рекристаллизованных областей. В этих областях размер



зерен составляет около 100...300 нм, что на несколько порядков меньше исходных размеров (примерно 100 мкм). Имеет место также высокая плотность дислокаций и двойников.

Существуют различные представления о механизмах свариваемости [11]. Согласно одним из них для процесса формирования сварного соединения необходимы только атомно-чистые и атомно-гладкие поверхности, причем благодаря высокому давлению процесс происходит в твердой фазе и исключает расплавление. Согласно другим представлениям, хорошей свариваемости способствует образование сплошного субмикронного слоя, который чрезвычайно быстро застывает после расплавления. В работе [11] содержатся описания многочисленных моделей перемешивания, некоторые из них обсуждаются также в работе [5].

Полагаем, что перемешивание на атомном уровне не реализуется в материалах, не имеющих взаимной растворимости, иначе они могли бы образовывать истинные растворы. Именно поэтому далее развивается представление о коллоидных системах в областях локального расплавления, что подтверждено результатами структурного исследования, полученными в настоящей работе. Кроме того, представление о том, что для свариваемости необходимы только атомно-гладкие поверхности не согласуется с наличием выступов на поверх-

ности границы раздела (см. рис. 1, 2). Появление их вблизи границы раздела в сравнении с естественной шероховатостью исходных образцов доказывает, что выступы возникают именно в процессе сварки. В результате с каждой стороны вблизи границы раздела можно найти области, заполненные любым из свариваемых материалов, что свидетельствует об их взаимопроникновении. По сути дела, выступы играют роль «гвоздей», обеспечивающих сцепление поверхностей. Это тем более справедливо, если учитывать высокую микротвердость тантала (примерно 3000 МПа), которая в 3 раза выше, чем у меди. Выступы образуются в результате сильного внешнего воздействия ряда факторов: большой пластической деформации (включая давление, сдвиговые компоненты, поворотные моменты напряжений, неоднородность деформации и т. д.), трения поверхностей, влияния кумулятивной струи и др.

Характерной особенностью развитой пластической деформации является то, что она всегда происходит вспышками [12]. Предлагаем следующий сценарий формирования серых зон как областей локального расплавления, возникающих в местах, где внешнее воздействие проявляется наиболее сильно. Сплошной расплавленный слой, о котором говорилось выше, здесь отсутствует. Приведем округленные значения температуры, поскольку известны различные ее значения, которые отличаются из-за состава и способов получения материалов. При нормальном давлении температура кипения тантала $T_b^{Ta} = 5700$ К, температура его плавления $T_m^{Ta} = 3300$ К, а температура кипения меди $T_b^{Cu} = 2800$ К, температура ее плавления $T_m^{Cu} = 1400$ К. При высоком давлении характерные значения температуры увеличиваются, но можно полагать, что их последовательность сохраняется: $T_b^{Ta} > T_m^{Ta} > T_b^{Cu} > T_m^{Cu}$.

Предположим, что при сварке взрывом в отдельных местах достигается температура несколько выше T_m^{Ta} , вследствие чего тантал расплавляется [13]. При указанной температуре происходит кипение меди (так называемое кипение с вынужденной циркуляцией) и образуется пар, в котором раздроблены капли тантала, имеющие сферическую форму, что минимизирует их поверхностную энергию. Пар может содержать также небольшое количество капель меди. При переходе к температуре ниже T_m^{Ta} капли тантала мгновенно застывают и далее уже не меняются. Ниже T_b^{Cu} уже не образуются ни пар, ни капли меди, а формируется ее единый расплав. Из-за кратковременности процесса сварки эти переходы происходят за время, составляющее около микросекунды. При

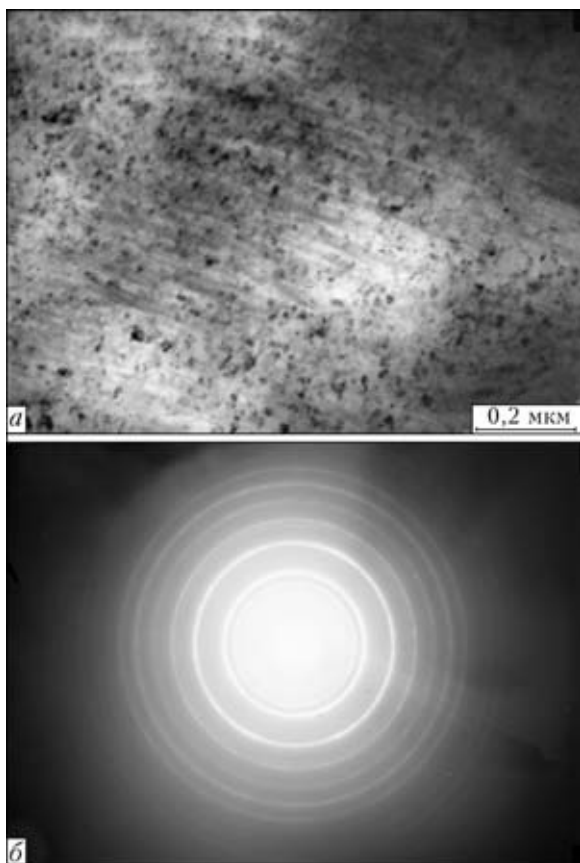


Рис. 7. Полученные методом ТЭМ светлопольное изображение оксидов меди в соединении Cu-Ta (а) и микродифракционная картина (б) [8]



переходе через T_m^{Cu} расплав меди кристаллизуется при остаточной температуре.

В расплаве меди могли бы образовываться вихри, подобные тем, что имеют место во многих соединениях. В исследованном нами ранее соединении титан–орторомбический алюминид титана присутствуют локальные зоны со слоистой структурой в виде концентрических колец, по форме повторяющих контур полости, внутри которой произошло расплавление. Размер вихревых зон составляет примерно 50...100 мкм. Оптические микрофотографии вихревых зон приведены в работах [5, 6, 8]. Однако на оптических микрофотографиях соединения Cu–Ta вихри не видны. На микрофотографиях, полученных с помощью метода СЭМ при большом увеличении (рис. 8), вихри видны, но они не похожи на упомянутые выше вихри ни по форме, ни по размеру (около 0,5 мкм), и, кроме того, появляются очень редко. Вопрос об их происхождении пока остается неизученным.

Основное предположение, положенное в основу нашего сценария, — это возможность расплавления тантала. Такая возможность действительно реализуется во многих соединениях тугоплавких металлов, например в Mo–Fe, Mo–Cu, Nb–Ti, Nb–Zr [14]. Обратим внимание на следующий факт [14]: при сварке ниобия с титановыми сплавами в нем образуются вихри, которые являются свидетельством его расплавления.

Существенно, что в исследуемом случае серая зона представляет собой дисперсную систему, на различных этапах формирования которой дисперсионная среда и дисперсная фаза меняются (об этом уже излагалось выше). В любом случае дисперсная фаза является мелкодробленым веществом (Ta) с линейными размерами, меньшими 100 нм, а дисперсионная среда — однородным веществом (Cu), в котором распределена дисперсная фаза. Дисперсные системы с такими характеристиками размерами обычно называют коллоидными [14]. Они занимают промежуточное положение между истинными растворами, с одной стороны, и грубодисперсными системами (эмульсиями и суспензиями), с другой. Таким образом, серая зона — это застывшая коллоидная система, состоящая из двух несмешивающихся фаз.

Тем не менее существует альтернативный вариант сценария — дробление тантала в твердом состоянии на частицы, что реализуется при сварке взрывом орторомбического алюминид титана с титаном. На рис. 7 представлен фрагментированный слой, состоящий из частиц орторомбического алюминид, а на рис. 8 — проникновение этих частиц внутрь зоны локального расплавления титана. При сравнении двух соединений отчетливо видна разница между частицами алюминид и

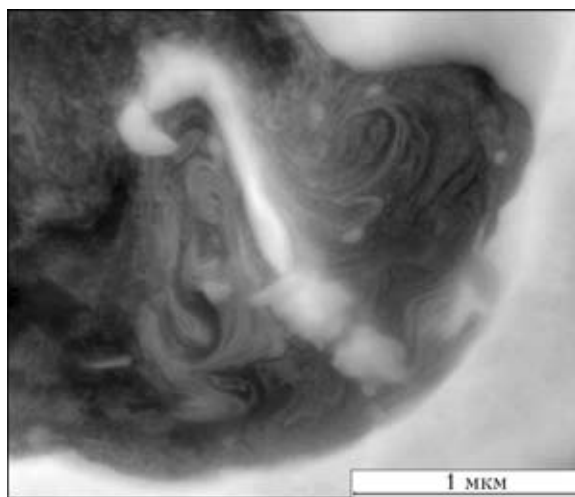


Рис. 8. Изображение вихрей в соединении Cu–Ta, полученное с помощью метода СЭМ

тантала. Так, частицы алюминид в отличие от тантала не шарообразной, а неправильной формы. Кроме того, они имеют микронные и субмикронные размеры, что превосходит на порядок размер частиц тантала, которые являются фактически наночастицами. Именно сферическая форма частиц тантала и их малые размеры позволяют отдать предпочтение первому варианту сценария.

Таким образом, выбор сценария сводится к выбору между двумя вариантами образования частиц тантала — из расплавленной либо из твердой фазы.

При объяснении того, почему затруднено дробление тантала в твердом состоянии следует учитывать, что хрупкость материалов способствует их измельчению при сильном внешнем воздействии. Тантал является пластичным материалом, способным деформироваться до высокой степени деформации (примерно на 45 %, растяжение при комнатной температуре). В связи с этим трудно ожидать механического измельчения тантала до наночастиц, если учесть, что даже более хрупкий орторомбический алюминид не превращается в нанопорошок при сварке взрывом. Кроме того, нами проведен имитационный эксперимент. Пластины тантала и орторомбического алюминид титана (сплав ВТИ-1) подвергали ковке. Опуская детали эксперимента, отметим, что использовали пневматический молот М-413 с энергией удара 5300 Дж и обе пластины помещали в одну оболочку из титановой фольги. При раскрытии оболочки обнаружено, что пластина тантала расплющилась, а алюминид раскрошилась.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что переходная зона соединения состоит из областей меди и тантала, не испытавших расплавления, и зон локального расплавления меди, содержащих наночастицы тантала в виде застывших капель.



Локальные зоны, в которых внешнее воздействие является наиболее сильным, требуют особого внимания, поскольку именно они определяют прочность соединения. Расплавление является одним из эффективных процессов, приводящих к диссипации кинетической энергии метаемой пластины. Зоны локального расплавления представляют собой «вставки» внутри переходной зоны, имеющие другую по сравнению с окружением структуру. Можно предположить, что полученная структура зон не только не приводит к их хрупкости, но и способствует упрочнению всего соединения. Была измерена микротвердость в различных точках переходной зоны и установлено, что микротвердость меди и тантала возросла незначительно по сравнению с исходными значениями. Однако микротвердость серой зоны составляет более 4000 МПа, что примерно на 1000 МПа превышает микротвердость тантала. Наблюдаемый эффект является следствием дисперсионного отверждения меди за счет наночастиц тантала.

Процесс образования выступов на поверхности раздела и зон локального расплавления определяют перемешивание материалов, не имеющих взаимной растворимости. Для взаимопроникновения одного материала в другой посредством образования выступов взаимная растворимость не требуется. В зонах локального расплавления взаимопроникновение материалов обеспечивается за счет дробления на капли и их интенсивного перемешивания благодаря циркуляции расплава, что предотвращает расслоение коллоидной системы на составляющие за время, необходимое для застывания тугоплавкой жидкости.

Электронно-микроскопические исследования были проведены в Центре коллективного пользования электронной микроскопии УрО РАН (г. Екатеринбург, РФ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00354) по междисциплинарному проекту УрО РАН № 09-М-12-2002 и

Государственной целевой программы Украины № 1.1.1.3-4/10-Д «Нанотехнологии и наноматериалы».

1. Greenberg B. A., Rybin V. V., Antonova O. V. Microstructure of bimetallic joint of titanium and orthorhombic titanium aluminide (explosion welding) // Severe plastic deformation: toward bulk production of nanostructured materials. — New York: Nova Sci. publ. Inc., 2005. — P. 533–544.
2. Биметаллическое соединение орторомбического алюминид титана с титановым сплавом (диффузионная сварка, сварка взрывом) / В. В. Рыбин, В. А. Семенов, И. И. Сидоров и др. // Вопр. материаловедения. — 2009. — 59, № 3. — С. 17–31.
3. Образование вихрей при сварке взрывом (титан–орторомбический алюминид титана) / В. В. Рыбин, Б. А. Гринберг, О. В. Антонова и др. // Физ. металлов и материаловедение. — 2009. — 108, № 4. — С. 371–384.
4. Nanostructure of vortex during explosive welding / B. A. Grinberg, V. V. Rybin, M. A. Ivanov, A. M. Patselov // Proc. of the 4th NANOSMAT 2009, Rome, 2009. — P. 220.
5. Структура переходной зоны при сварке взрывом (титан–орторомбический алюминид титана) / В. В. Рыбин, Б. А. Гринберг, М. А. Иванов и др. // Сварка и диагностика. — 2010. — № 3. — С. 26–31.
6. Процессы расплавления, вихреобразования и фрагментации при сварке взрывом / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов, В. В. Рыбин и др. // Там же. — 2010. — № 6. — С. 34–38.
7. Структура зоны соединения титана с орторомбическим алюминидом титана при сварке взрывом. Ч. I: Границы раздела разных типов / В. В. Рыбин, Б. А. Гринберг, М. А. Иванов и др. // Деформация и разрушение материалов. — 2010. — № 11. — С. 27–33.
8. Структура зоны соединения титана с орторомбическим алюминидом титана при сварке взрывом. Ч. II: Зоны локального расплавления / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов, В. В. Рыбин и др. // Там же. — № 12. — С. 27–35.
9. Nanostructure of vortex during explosion welding / V. V. Rybin, B. A. Greenberg, M. A. Ivanov et al. // J. of Nanoscience and Nanotechnology. — 2011. — 11. (In press).
10. Особенности сварки стали с титаном в защитной атмосфере / О. Л. Первухина, Л. Б. Первухин, А. А. Бердыченко и др. // Автомат. сварка. — 2009. — № 11. — С. 22–26.
11. Лысак В. И., Кузьмин С. В. Сварка взрывом. — М.: Машиностроение-1, 2005. — 543 с.
12. Владимиров В. И., Романов А. Е. Дисклинации в кристаллах. — Л.: Наука, 1986. — 224 с.
13. Дерибас А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом. — Новосибирск: Наука, 1980. — 220 с.
14. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии. — М.: Изд. центр «Академия», 2009. — 240 с.

Structure of transition zone of a joint of metals without mutual solubility was studied. It is determined that the surface of explosion-welded Cu–Ta joint is not smooth, but contains protrusions of the size of approximately 5...10 μm . Transition zone of the joint consists of chaotically distributed unmolten regions of copper and tantalum containing tantalum nanoparticles of 30...50 nm size. Two processes — formation of protrusions on the interface and local melting zones — determine mixing of materials, not having mutual solubility.

Поступила в редакцию 10.01.2011,
в окончательном варианте 28.02.2011