
Diagnostics, Resource and Mechanics
of materials and structures



5, 2015
September-October



Editor-in-Chief: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)
Deputy Editors-in-Chief: **Sergey V. Smirnov**, **Sergey V. Gladkovsky**

Editorial Council

Chairman: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)

Anatoly A. Burenin (Russia)
Robert V. Goldshtein (Russia)
Irina G. Goryacheva (Russia)
Janez Grum (Slovenia)
Mikhail P. Lebedev (Russia)
Leopold I. Leontiev (Russia)
Evgeny V. Lomakin (Russia)
Valery P. Matveenko (Russia)
Nikolay A. Makhutov (Russia)
Mitko M. Mihovski (Bulgaria)
Nikita F. Morozov (Russia)
Vladimir V. Moskvichev (Russia)
Sergey V. Panin (Russia)
Sergey G. Psakhye (Russia)
Vasily M. Fomin (Russia)
Shao Wen-zhu (China)

Editorial Board

Boris V. Artemyev (Moscow)
Vladimir A. Bataev (Novosibirsk)
Aleksandr K. Belyaev (St.-Peterburg)
Vera V. Berezovskaya (Ekaterinburg)
Alexander A. Bogatov (Ekaterinburg)
Sergey V. Burov (Ekaterinburg)
Vladimir O. Vaskovsky (Ekaterinburg)
Dmitry I. Vichuzhanin (Ekaterinburg)
Mladen N. Georgiev (Sofia, Bulgaria)
Vladimir G. Degtyar (Miass)
Igor G. Emelyanov (Ekaterinburg)
Sergey M. Zadvorkin (Ekaterinburg)
Alexander G. Zalazinsky (Ekaterinburg)
Anatoly V. Konovalov (Ekaterinburg)
Vladimir N. Kostin (Ekaterinburg)
Aleksey V. Makarov (Ekaterinburg)
Lev A. Merzhievsky (Novosibirsk)
Radik R. Mulyukov (Ufa)
Vitaly V. Muravyov (Izhevsk)
Aleksandr P. Nichipuruk (Ekaterinburg)
Oleg A. Plekhov (Perm)
Anna M. Povlotskaya (Ekaterinburg)
Nataliya B. Pugacheva (Ekaterinburg)
Igor Yu. Pyshmintsev (Chelyabinsk)
Anatoly B. Rinkevich (Ekaterinburg)
Roman A. Savray (Ekaterinburg)
Alexander S. Smirnov (Ekaterinburg)
Yury V. Subachev (Ekaterinburg)
Alexander I. Ulyanov (Izhevsk)
Yulia V. Khudorozhkova (Ekaterinburg)

Elena E. Verstakova, editor of the English translation
Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts
Ekaterina V. Blashchanevich, associate editor
Lyubov N. Lobova, associate editor
Galina V. Torlopova, associate editor
Raul N. Shakirov, site admin

Postal address: Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620049,
Ekaterinburg, Russian Federation
phone: +7 (343) 375-35-83,
fax: +7 (343) 374-53-30
e-mail: dream-journal@mail.ru
<http://dream-journal.org>



Главный редактор: Горкунов Эдуард Степанович – академик РАН, д.т.н.

Заместители главного редактора: **Сергей Витальевич Смирнов**, д.т.н.; **Сергей Викторович Гладковский**, д.т.н.

Редакционный совет:

Председатель совета – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Буренин Анатолий Александрович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Гольдштейн Роберт Вениаминович, д.ф.-м.н., член-корр. РАН (Россия)

Горячева Ирина Георгиевна, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Грум Янез, Ph.D, (Республика Словения)

Лебедев Михаил Петрович, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)

Леонтьев Леопольд Игоревич, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Ломакин Евгений Викторович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Матвеев Валерий Павлович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Махутов Николай Андреевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)

Миховски Митко Минков, д.т.н. (Республика Болгария)

Морозов Никита Федорович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Москвичев Владимир Викторович, д.т.н. (Россия)

Панин Сергей Викторович, д.т.н. (Россия)

Псахье Сергей Григорьевич, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Фомин Василий Михайлович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Шао Вэнь-чжу, профессор (Китай)

Редакционная коллегия:

Главный редактор – **Горкунов Эдуард Степанович**, академик РАН, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – **Смирнов Сергей Витальевич**, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – **Гладковский Сергей Викторович**, д.т.н. (Екатеринбург)

Артемьев Борис Викторович, д.т.н., (Москва)

Батаев Владимир Андреевич, д.т.н. (Новосибирск)

Беляев Александр Константинович, д.ф.-м.н., (Санкт-Петербург)

Березовская Вера Владимировна, д.т.н., (Екатеринбург)

Богатов Александр Александрович, д.т.н. (Екатеринбург)

Буров Сергей Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)

Васьковский Владимир Олегович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Вичужанин Дмитрий Иванович, к.т.н. (Екатеринбург)

Георгиев Младен Николов, д.т.н. (София, Республика Болгария)

Дегтярь Владимир Григорьевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Миасс)

Емельянов Игорь Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Задворкин Сергей Михайлович, к.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Залазинский Александр Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Коновалов Анатолий Владимирович, д.т.н. (Екатеринбург)

Костин Владимир Николаевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Макаров Алексей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург)

Мержиевский Лев Алексеевич, д.т.н. (Новосибирск)

Мулюков Радик Рафикович, д.ф.-м.н. (Уфа)

Муравьев Виталий Васильевич, д.т.н. (Ижевск)

Ничипурук Александр Петрович, д.т.н. (Екатеринбург)

Плехов Олег Анатольевич, д.ф.-м.н. (Пермь)

Поволоцкая Анна Монсеевна, к.т.н. (Екатеринбург)

Пугачева Наталья Борисовна, д.т.н. (Екатеринбург)

Пышминцев Игорь Юрьевич, д.т.н. (Челябинск)

Ринкевич Анатолий Брониславович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Саврай Роман Анатольевич, к.т.н. (Екатеринбург)

Смирнов Александр Сергеевич, к.т.н. (Екатеринбург)

Субачев Юрий Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)

Ульянов Александр Иванович, д.т.н. (Ижевск)

Худорожкова Юлия Викторовна, к.т.н. (Екатеринбург)

Верстакова Елена Евгеньевна – редактор перевода текста на английский язык

Циклина Ирина Михайловна – редактор текста

Блащачевич Екатерина Владимировна – помощник редактора

Лобова Любовь Николаевна – помощник редактора

Торлопова Галина Викторовна – помощник редактора

Шакиров Рауль Нурович, к.т.н. – администратор сайта журнала

Адрес редакции:

Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34., ИМАШ УрО РАН

телефон: +7 (343) 375 35 83, факс +7 (343) 374-53-30

e-mail: dream-journal@mail.ru

<http://dream-journal.org>



CONTENTS

NONDESTRUCTIVE TESTING AND DIAGNOSTICS OF MATERIAL PROPERTIES AND THEIR DEGRADATION IN USE

- Kostin V. N., Vasilenko O. N., Porseva A. M., Kabakova A. A., Melchakova A. I.**
Magnetic flux distribution in locally magnetized two-layer ferromagnetic objects. 8
- Pechenkov A. N., Shcherbinin V. E.** Dependence of reflected impedance on the speed of the relative movement of the coil and conducting half-space in eddy current measurements. 16
- Pechenkov A. N., Shcherbinin V. E.** Influence of calculation accuracy on the time and results of solving the inverse problem of magnetostatic nondestructive testing. Need of parallel computations. 22
- Vykhodets V. B., Kurennykh T. E., Nefedova O. A.** Application of nuclear reaction analysis to studying hydrogen diffusion and nonstoichiometry in metal oxides. 31

MECHANICS OF STRENGTH, DAMAGE, WEAR AND FRACTURE OF MATERIALS THROUGHOUT THE PRODUCT LIFECYCLE, FROM DESIGN TO WITHDRAWAL

- Chupin V. V., Chernogubov D. E.** Stability of flexible spherical panels of variable thickness under various fixing conditions. 45

THE RELATION OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION TO THE PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS IN USE UNDER EXTREME CONDITIONS

- Pugacheva N. B., Michurov N. S., Trushina E. B.** Peculiarities of the structure of welded aluminum alloy joints. 58
- Shirinkina I. G., Brodova I. G., Astafiev V. V.** Thermal stability of the ultrafine grained aluminum alloy after high strain-rate deformation. 72
- Voronin V. I., Arbuzov V. L., Bobrovskii V. I., Danilov S. E., Kozlov K. A., Proskurnina N. V., Sagaradze V. V.** Peculiarities of radiation-induced processes in the Cr-Ni-Mo austenitic steels studied by neutron diffraction. 80
- Orlova D. K., Chashchukhina T. I., Voronova L. M., Degtyarey M. V., Krasnoperova Yu. G.** Effect of impurities on dynamic recrystallization in copper deformed in Bridgman anvils. 90
- Frolova N. Yu., Zeldovich V. I., Khomskaya I. V., Kheifets A. E., Shorokhov E. V.** Influence of aging and strain on the structure and mechanical properties of chromium-zirconium bronze. 99
- Dobromyslov A. V., Taluts N. I.** An electron-microscopic study of the deformation structure of the 12Kh18N10T steel after explosive loading in spherical systems. 109



Stolbovsky A. V., Popov V. V., Popova E. N. Structure and thermal stability of tin bronze nanostructured by high pressure torsion. 118

SCIENTIFIC FOUNDATIONS FOR MATERIAL DESIGN AND DEVELOPMENT OF EFFECTIVE TECHNOLOGIES OF MAKING MACHINE PARTS AND STRUCTURES, INCLUDING THOSE TO BE OPERATED UNDER EXTREME CONDITIONS

Antonova O. V., Novikova O. S., Volkov A. Yu. Microstructure of an equiatomic CuPd alloy after severe plastic deformation and subsequent ordering. 133

Khlebnikova Yu.V., Rodionov D. P., Akshentsev Yu. N., Egorova L. Yu., Suaridze T. R. Investigation of the structure and texture of copper-yttrium alloy substrate tapes. 139

Koroleva L. F., Dobrinskaya M. N., Kamantsev I. S. Doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate – a biomaterial for bone repair and strengthening by drug delivery. 147

**СОДЕРЖАНИЕ****НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ, ДИАГНОСТИКА И ИСПЫТАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ДЕГРАДАЦИИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

- Костин В. Н., Василенко О. Н., Порсева А. М., Кабакова А. А., Мельчакова А. И.** Распределение магнитного потока в локально намагничиваемых двуслойных ферромагнитных объектах 8
- Печенков А. Н., Щербинин В. Е.** Зависимость вносимого импеданса от скорости движения катушки относительно проводящего полупространства при вихре-токовых изменениях 16
- Печенков А. Н., Щербинин В. Е.** Влияние точности вычислений на время и результаты решения обратной задачи магнитостатической дефектоскопии. Необходимость параллельных вычислений 22
- Выходец В. Б., Куренных Т. Е., Нефедова О. А.** Применение ядерного микроанализа для исследования диффузии водорода и нестехиометрии в оксидах металлов 31

МЕХАНИКА ПРОЧНОСТИ, ПОВРЕЖДЕННОСТИ, ИЗНАШИВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОТЯЖЕНИИ ВСЕГО ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ИЗДЕЛИЙ ОТ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ДО ВЫВОДА ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ

- Чупин В. В., Черногубов Д. Е.** Устойчивость гибких сферических панелей переменной толщины при различных условиях закрепления 45

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

- Пугачева Н. Б., Мичуров Н. С., Трушина Е. Б.** Особенности строения сварных соединений алюминиевых сплавов 58
- Ширинкина И. Г., Бродова И. Г., Астафьев В. В.** Термическая стабильность ультрамелкозернистого алюминиевого сплава АМц после высокоскоростной деформации 72
- Воронин В. И., Арбузов В. Л., Бобровский В. И., Данилов С. Е., Козлов К. А., Проскурнина Н. В., Сагарадзе В. В.** Нейтронно-дифракционные исследования особенностей радиационно-индуцированных процессов в хром-никель-молибденовых аустенитных реакторных сталях 80
- Орлова Д. К., Чашухина Т. И., Воронова Л. М., Дегтярев М. В., Красноперова Ю. Г.** Влияние примесей на динамическую рекристаллизацию в меди, деформированной в наковальнях Бриджмена 90
- Фролова Н. Ю., Зельдович В. И., Хомская И. В., Хейфец А. Э., Шорохов Е. В.** Влияние старения и деформации на структуру и механические свойства хромоциркониевой бронзы 99



- Добромыслов А. В., Талуц Н. И.** Электронно-микроскопическое исследование деформационной структуры стали 12X18H10T после взрывного нагружения в сферических системах 109
- Столбовский А. В., Попов В. В., Попова Е.Н.** Структура и термическая стабильность оловянистой бронзы, наноструктурированной методом кручения под высоким давлением 118
- НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА МАТЕРИАЛОВ И РАЗРАБОТКИ ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ**
- Антонова О. В., Новикова О. С., Волков А. Ю** Микроструктура эквипольного сплава CuPd после мегапластической деформации и последующего упорядочения 133
- Хлебникова Ю. В., Родионов Д. П., Акшенцев Ю. Н., Егорова Л. Ю., Суаридзе Т. Р.** Исследование структурного и текстурного состояния лент-подложек из сплава медь-иттрий 139
- Королева Л. Ф., Добринская М. Н., Каманцев И. С.** Допированный нанокристаллический карбонат-фосфат кальция – биоматериал для восстановления и упрочнения костей путем трансдермальной доставки 147



MAGNETIC FLUX DISTRIBUTION IN LOCALLY MAGNETIZED TWO-LAYER FERROMAGNETIC OBJECTS

V. N. Kostin^{1*}, O. N. Vasilenko¹, A. M. Porseva², A. A. Kabakova², A. I. Melchakova²

¹*M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 19 Mira st., Ekaterinburg, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: kostin@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783659

Numerical simulation of the spatial distribution of the magnetic field and the flux in two-layer objects is executed. The possibility of measuring the depth of a high-coercive layer on a magnetically soft core by the value of the magnetic field measured on the surface of the object in the interpolar space of a U-shaped electromagnet is theoretically and experimentally shown.

Keywords: hardened layer, magnetic flux, field, numerical simulation, electromagnet.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.008-015

References

1. Dalsky A.M., ed. *Tekhnologiya konstruksionnykh materialov. Uchebnik dlya studentov mashinostroitelnykh spetsialnostei vuzov*, 5-e izd., ispravlennoe. [Technology of Structural Materials. Textbook]. M., Mashinostroenie Publ., 2004, 502 p. (In Russian).
2. Skhirtladze A.G., Yarushin S.G. *Tekhnologicheskie protsessy v mashinostroenii. Uchebnik*, 2-e izdanie, pererab. i dop. [Technological Processes in Mechanical Engineering. Textbook]. Stary Oskol, TNT Publ., 2008, 524 p. (In Russian).
3. Shcherbinin V.E., Gorkunov E.S. *Magnitnyi Kontrol Kachestva Metallov* [Magnetic Inspection of the Quality of Metals]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 1996, 266 p. (In Russian).
4. Baev A.R., Mayorov A.L., Tischenko M.A. Ultrasonic Method for the Analysis of Metallic Materials Surface Hardening. *Litye i metallurgiya*, no. 4, 2010, pp. 267–271. (In Russian).
5. Mikheev M.N. On the choice of optimum geometric dimensions of attached electromagnets of a coercimeter designed for testing the quality of heat and chemical-heat treatments of steel and cast-iron products, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1957, vol. 5, iss. 1, pp. 44–52. (In Russian).
6. Mikheev M.N., Morozova V.M., Neizvestnov B.M., Surin G.V. Coercimeter with Attached Electromagnets, *Defektoskopiya*, 1969, no. 2, pp. 131–133. (In Russian).
7. Mikheev M.N., Gorkunov E.S. *Magnitnye metody strukturnogo analiza i nerazrushayushchego kontrolya* [Magnetic Methods of Structural Analysis and Nondestructive Testing]. M., Nauka Publ., 1993, 250 p. (In Russian).
8. Bida G.V., Mikheev M.N., Kostin V.N. Determination of the dimensions of attached electromagnets intended for the nondestructive inspection of depth and hardness of surface-hardened layers. *The Soviet journal of nondestructive testing*, 1984, vol. 20, iss. 8, pp. 495–501.
9. Mikheev M.N., Bida G.V., Kostin V.N., Mikhailova A.A., Kayukova T.N. Inspection of the depth and hardness of hardened layers after HF heating on crankshaft journals for motor cars. *The Soviet journal of nondestructive testing*, 1985, vol. 21, iss. 8, pp. 531–535.
10. Kostin V.N., Stashkov A.N., Nichipuruk A.P., Sapozhnikova Yu.G. Quality control of carburized parts made from 15XM steel. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2004, vol. 40, iss. 12, pp. 826–829. DOI: 10.1007/s11181-005-0113-x.
11. *Parallel'nye vychisleniya v UrO RAN. Zapusk programm iz paketa ANSYS*. URL: <http://www.parallel.uran.ru/node/264>.



12. Kostin V.N., Lukinykh O.N., Smorodinskii Ya.G., Kostin K.V. Simulation of field and inductance spatial distribution in locally magnetized massive objects and optimization of U-shaped transducer design. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2010, vol. 46, iss. 6, pp. 403–410. DOI: 10.1134/S1061830910060021.
13. Vasilenko O.N., Kostin V.N. The topography of the field and flux inside and above the surfaces of ferromagnetic plates during their contact and contactless magnetization. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2013, vol. 49, iss. 9, pp. 510–518. DOI: 10.1134/S1061830913090106.
14. Kostin V.N., Osintsev A.A., Stashkov A.N., Nichipuruk A.P., Kostin K.V., Sazhina E.Yu. Portable instruments for multiparameter magnetic evaluation of material structures. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2008, vol. 44, iss. 4, pp. 280–289. DOI: 10.1134/S1061830908040086.
15. Kostin K.V., Kostin V.N., Smorodinskii Ya.G., Tsar'kova T.P., Somova V.M., Sazhina E.Yu. Choice of the parameters and algorithm for the magnetic hardness testing of thermally treated carbon steels by the method of regression modeling. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2011, vol. 47, iss. 2, pp. 89–95. DOI: 10.1134/S1061830911020094.
16. Kostin K.V., Tsar'kova T.P., Nichipuruk A.P., Smorodinskii Ya.G. Measurement of the hysteresis characteristics of pipe steels under elastic and plastic tensile strain. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2011, vol. 47, iss. 9, pp. 593–602. DOI: 10.1134/S1061830911090051.



Подана в журнал: 18.09.2015 г.
УДК 620.179.14
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.008-015

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНОГО ПОТОКА В ЛОКАЛЬНО НАМАГНИЧИВАЕМЫХ ДВУСЛОЙНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ОБЪЕКТАХ

В. Н. Костин^{1*}, О. Н. Василенко¹, А. М. Порсева², А. А. Кабакова², А. И. Мельчакова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

²ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: kostin@imp.uran.ru; адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378–36–59

Выполнено численное моделирование пространственного распределения магнитных поля и потока в двухслойных объектах. Теоретически и экспериментально показана возможность измерения глубины высококоэрцитивного слоя на магнитомягкой сердцевине по величине магнитного поля, измеряемого на поверхности объекта в межполюсном пространстве П-образного электромагнита.

Ключевые слова: упрочненный слой, магнитный поток, поле, численное моделирование, электромагнит.

1. Введение

В современном машиностроении широко применяются различные методы поверхностного упрочнения стальных изделий [1, 2]. Качество поверхностного упрочнения определяется, как правило, твердостью и глубиной упрочненного слоя. В некоторых случаях дополнительно требуется определять твердость неупрочненной сердцевины изделия [3].

Вследствие сложности и трудоемкости, а также невозможности контроля всех изготавливаемых изделий прямым, разрушающим способом задача косвенного, неразрушающего определения твердости и глубины упрочненных слоев до настоящего времени не потеряла своей актуальности. Имеются работы по ультразвуковому определению глубины упрочненного слоя [4], однако наибольшее практическое применение получила коэрцитиметрическая методика контроля поверхностного упрочнения [3, 5–10].

В коэрцитиметрической методике используются два приставных преобразователя, обладающих различными размерами и, соответственно, различной глубиной (объемом) промагничивания [3, 5–8]. О величине коэрцитивной силы, усредненной по всему намагничиваемому объему, судят по размагничивающему току в обмотках приставного электромагнита. Измерения обоими датчиками должны проводиться в одном и том же месте контролируемого объекта. Сначала для определения твердости упрочненного слоя проводят измерение относительной величины коэрцитивной силы с помощью преобразователя с малой глубиной промагничивания, которая должна быть меньше минимально необходимой глубины упрочненного слоя. Затем проводят измерения с помощью преобразователя с большой глубиной промагничивания, по результатам которых, с учетом показаний первого преобразователя, судят о глубине упрочненного слоя. Указанная методика является весьма продолжительной и трудоемкой. Её корректное применение возможно лишь в том случае, когда глубина и магнитные свойства слоя одинаковы в объеме, промагничиваемом наибольшим электромагнитом, что далеко не всегда выполняется на практике. Кроме того, датчик с малой глубиной промагничивания (т.е. с малым сечением полюсов и маленьким межполюсным расстоянием)



является очень чувствительным к качеству контролируемой поверхности и зазорам в цепи “электромагнит-изделие” [8].

Разработка новых, более совершенных методик магнитного контроля поверхностного упрочнения требует исследования пространственного распределения магнитного потока при локальном намагничивании двуслойного ферромагнитного объекта, что является задачей настоящей работы.

2. Образцы и методики исследований

Исследование проводилось путем численного моделирования с использованием программы ANSYS [11]. Методика выполнения расчетов детально описана в работах [12, 13].

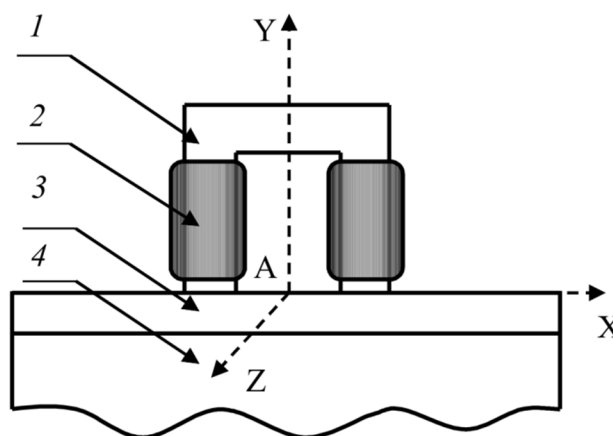


Рис. 1. Расчетная модель: 1 – магнитопровод; 2 – обмотки намагничивания; 3 – упрочненный слой; 4 – сердцевина изделия

На рис. 1 графически представлена модель локально намагничиваемого П-образным электромагнитом массивного двуслойного объекта. Магнитные свойства верхнего слоя, имитирующего поверхностное упрочнение, были следующими: $H_c=35$ А/см, $\mu=40$. Толщина “упрочненного” слоя D варьировалась в диапазоне от нуля до 15 мм.

Свойства нижнего слоя, имитирующего сердцевину изделия, были следующими: $H_c=5$ А/см, $\mu=200$. Размеры объекта контроля составляли: высота 230 мм, ширина 300 мм, толщина 56 мм. Размеры приставного электромагнита составляли: высота 100 мм, размер полюса 15x28 мм. Магнитодвижущая сила равнялась 1800 Ампер-витков.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 для различных значений глубины упрочненного слоя представлены распределения магнитных потока и поля в нейтральной плоскости электромагнита над поверхностью и внутри намагничиваемого объекта. Средняя плотность магнитного потока в “упрочненном” слое остается практически неизменной при увеличении D от нуля до 15 мм (рис. 2 а). Однако при $D \geq 5$ мм плотность магнитного потока становится неодинаковой на различных глубинах этого слоя, уменьшаясь от верхней к нижней границе. Это различие увеличивается с ростом толщины слоя D . При $D = 10$ мм величина B на поверхности и на нижней границе “упрочненного” слоя отличается примерно в два раза.

Из рис. 2б также можно увидеть, что при неизменной величине магнитодвижущей силы электромагнита поле на поверхности намагничиваемого объекта в середине межполюсного пространства (точка А) монотонно растет с ростом толщины “упрочненного” слоя. Соответствующая зависимость приведена на рис. 3.

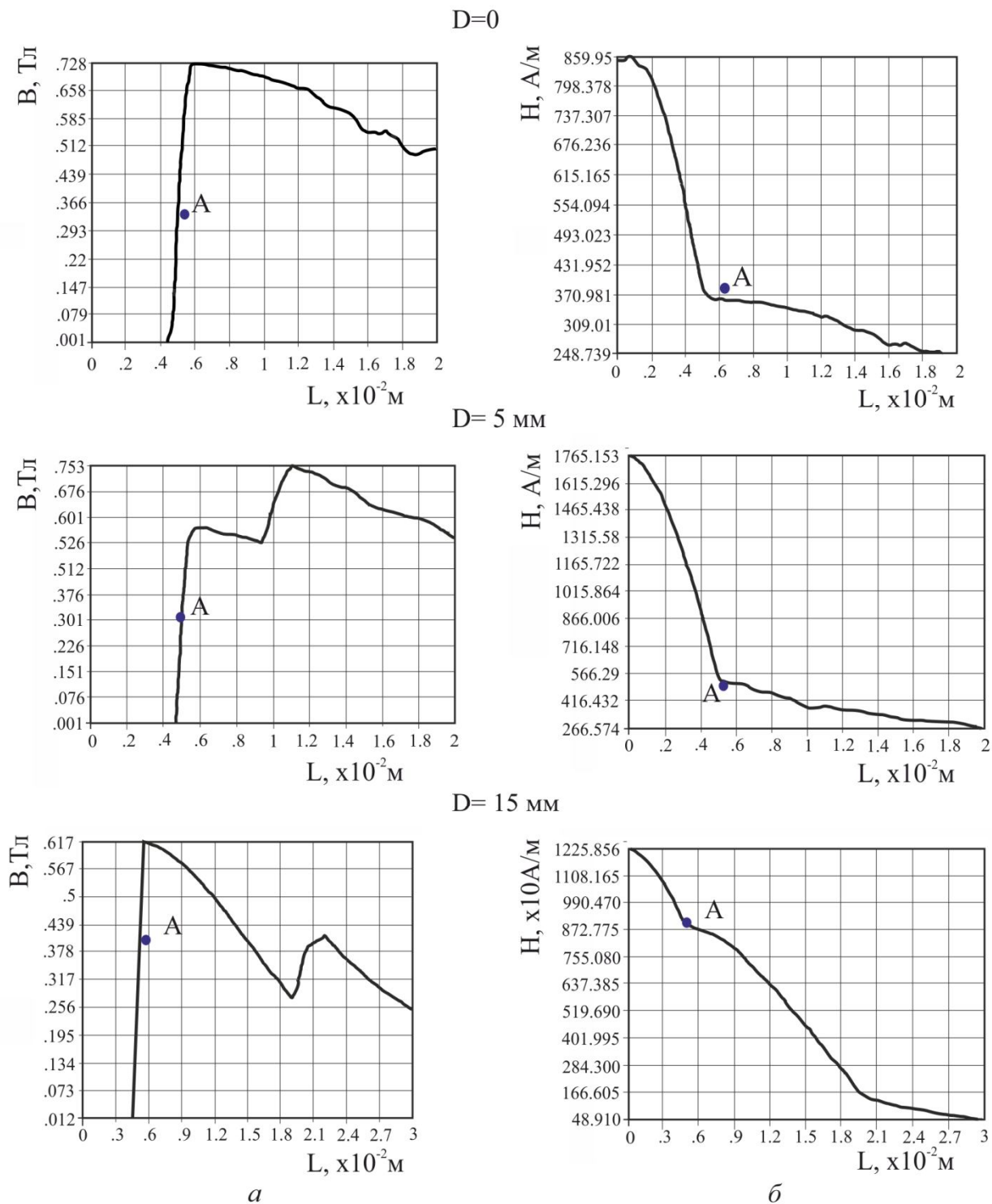


Рис. 2. Распределение плотности магнитного потока (а) и напряженности магнитного поля (б) в нейтральной плоскости электромагнита над поверхностью (слева от точки А) и внутри (справа от точки А) намагничиваемых объектов с различной глубиной “упрочненного” слоя D

Согласно расчетам, поле H_A практически линейно растет на поверхности объекта при возрастании величины D от 2 до 15 мм, увеличиваясь более, чем в 2 раза. Таким образом, поле H_A является потенциальным параметром контроля глубины упрочненного слоя, причем даже тогда, когда величина D превышает толщину полюса электромагнита. Однако измерение параметров кривой намагничивания, к которым относится величина H_A , на практи-



ке весьма затруднено в связи с невозможностью качественного размагничивания крупногабаритных изделий и изделий сложной формы.

Для определения более подходящего параметра контроля с помощью прибора СИМ-ТЕСТ [14, 15] было проведено измерение напряженности поля H_p , которое достигалось в середине межполюсного пространства (точка A) на поверхности двуслойных объектов после их намагничивания П-образным электромагнитом и последующего перемагничивания по нисходящей ветви петли гистерезиса до фиксированного значения магнитного потока [16]. Упрочненный слой составлялся из шлифованных пластин различной толщины, изготовленных из закалённой стали 62С2. Сердцевину представляла собой шлифованная плита с размерами 100x170x34 мм, изготовленная из отожженной стали 3. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 4.

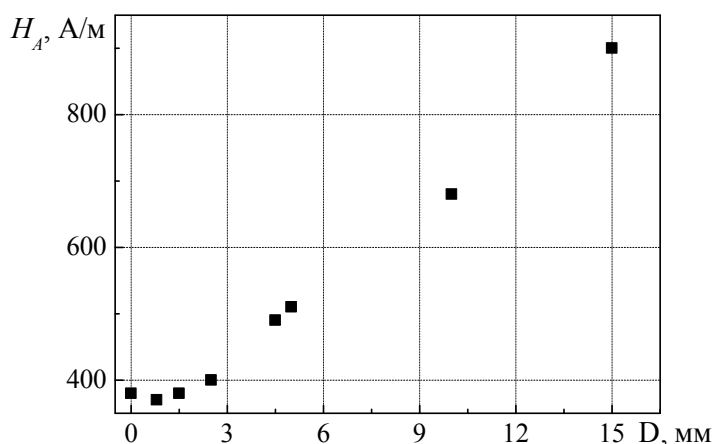


Рис. 3. Расчетная зависимость напряженности магнитного поля в межполюсном пространстве электромагнита на поверхности двуслойного объекта от толщины “упрочненного” слоя при фиксированной магнитодвижущей силе

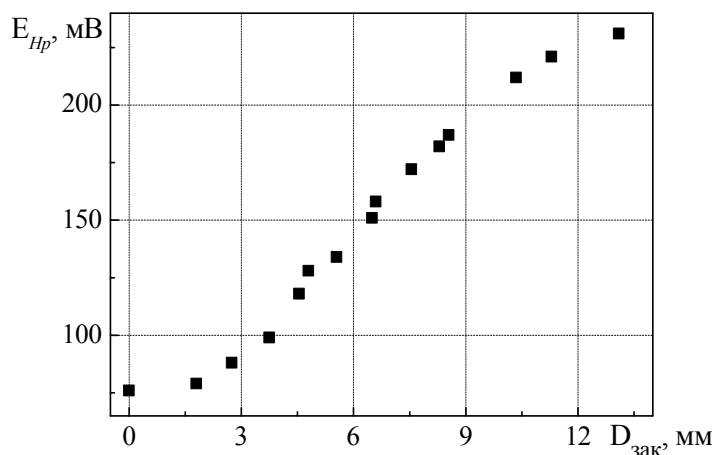


Рис. 4. Зависимость относительной величины напряженности магнитного поля на поверхности двуслойного объекта, после его перемагничивания по нисходящей ветви петли гистерезиса до фиксированного значения магнитного потока, от толщины закаленного слоя D_{zak}

Как следует из полученных результатов, поле H_p коррелирует с рассчитанным полем H_A , однако в отличие от последнего может быть легко измерено с помощью существующих измерительных устройств [14, 15]. Таким образом, возможен контроль глубины упрочненно-



го слоя по величине магнитного поля, измеряемого на поверхности локально намагничиваемого объекта контроля.

4. Заключение

Численным моделированием и экспериментально установлена возможность определения глубины упрочненного слоя на поверхности массивной магнитомягкой сердцевины по величине магнитного поля на поверхности локально намагничиваемого объекта. При этом, в отличие от известной коэрцитиметрической методики [3], диапазон контролируемых толщин может превышать толщину полюсов приставного электромагнита.

Весьма полезной была бы разработка методики и аппаратуры, в которых для селективного определения параметров упрочненного слоя использовалось бы экспрессное измерение необходимых магнитных параметров контроля с помощью единственного преобразователя. Решение этой задачи требует дальнейших исследований.

Благодарность

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований УрО РАН 2015–2017 гг. проект 15-17-2-5.

Литература

1. Технология конструкционных материалов. Учебник для студентов машиностроительных специальностей вузов / А. М. Дальский, Т. М. Барсукова, Л. Н. Бухаркин и др. / Под ред. А. М. Дальского. – 5-е изд., испр. – М. : Машиностроение, 2004. – С. 295–441.
2. Схиртладзе А. Г., Ярушин С. Г. Технологические процессы в машиностроении: учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Старый Оскол : ТНТ, 2008. – 524 с.
3. Щербинин В. Е., Горкунов Э. С. Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 1996. – 266 с.
4. Баев А. Р., Майоров А. Л., Тищенко М. А. Ультразвуковой метод анализа поверхностного упрочнения металлических изделий // Литье и металлургия. – 2010. – № 4 (58). – С. 267–271.
5. Михеев М. Н. О выборе оптимальных геометрических размеров приставных электромагнитов коэрцитиметра, предназначенного для контроля качества термической и химико-термической обработки стальных и чугуновых изделий // ФММ. – 1957. – Т. 5, вып. 1. – С. 44–52.
6. Михеев М. Н., Морозова В. М., Неизвестнов Б. М., Сурин Г. В. Коэрцитиметры с приставными электромагнитами // Дефектоскопия. – 1969. – № 2. – С. 131–133.
7. Михеев М. Н., Горкунов Э. С. Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. – М. : Наука, 1993. – 250 с.
8. Bida G. V., Mikheev M. N., Kostin V. N. Determination of the dimensions of attached electromagnets intended for the nondestructive inspection of depth and hardness of surface-hardened layers // SJNDT. – 1984. – Vol. 20, iss. 8. – P. 495–501.
9. Inspection of the depth and hardness of hardened layers after HF-heating on crankshaft journals for motor cars / M. N. Mikheev, G. V. Bida, V. N. Kostin, A. A. Mikhailova, T. N. Kayukova // SJNDT. – 1985. – Vol. 21, iss. 8. – P. 531–535.
10. Quality control of carburized parts made from 15XM steel / V. N. Kostin, A. N. Stashkov, A. P. Nichipuruk, Yu. G. Sapozhnikova // RJNDT. – 2004. – Vol. 40, iss. 12. – P. 826–829. – DOI: 10.1007/s11181-005-0113-x.
11. Параллельные вычисления в УрО РАН. Запуск программ из пакета ANSYS. URL: <http://www.parallel.uran.ru/node/264>.
12. Simulation of field and inductance spatial distribution in locally magnetized massive objects and optimization of U-shaped transducer design / V. N. Kostin, O. N. Lukinykh,



- Ya. G. Smorodinskii // RJNDT. – 2010. – Vol. 46, iss. 6. – P. 403–410. – DOI: 10.1134/S1061830910060021.
13. Vasilenko O. N., Kostin V. N. The topography of the field and flux inside and above the surfaces of ferromagnetic plates during their contact and contactless magnetization // RJNDT. – 2013. – Vol. 49, iss. 9. – P. 510–518. – DOI: 10.1134/S1061830913090106.
14. Portable instruments for multiparameter magnetic evaluation of material structures / V. N. Kostin, A. A. Osintsev, A. N. Stashkov, A. P. Nichipuruk, K. V. Kostin, E. Yu. Sazhina // RJNDT. – 2008. – Vol. 44, iss. 4. – P. 280–289. – DOI: 10.1134/S1061830908040086.
15. Choice of the parameters and algorithm for the magnetic hardness testing of thermally treated carbon steels by the method of regression modeling / K. V. Kostin, V. N. Kostin, Ya. G. Smorodinskii, T. P. Tsar'kova, V. M. Somova, E. Yu. Sazhina // RJNDT. – 2011. – Vol. 47, iss. 2. – P. 89–95. – DOI: 10.1134/S1061830911020094.
16. Measurement of the hysteresis characteristics of pipe steels under elastic and plastic tensile strain / K. V. Kostin, T. P. Tsar'kova, A. P. Nichipuruk, Ya. G. Smorodinskii // RJNDT. – 2011. – Vol. 47, iss. 9. – P. 593–602. – DOI: 10.1134/S10618309110.



DEPENDENCE OF REFLECTED IMPEDANCE ON THE SPEED OF THE RELATIVE MOVEMENT OF THE COIL AND CONDUCTING HALF-SPACE IN EDDY CURRENT MEASUREMENTS

A. N. Pechenkov*, V. E. Shcherbinin

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: Pechenkov@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783735

Graphic dependences of real and imaginary components of the impedance introduced into the coil on the coil movement speed are constructed. The pictures allow us to estimate the possibilities of eddy current control at high speed of the movement.

Keywords: eddy current, NDT method, computer modeling.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.016-021

References

1. Vlasov V.V. Skorostnaya elektromagnitnaya defektoskopiya zheleznodorozhnykh relsov. Avtoref. disser. dokt.t.n. [Express Electromagnetic Nondestructive Testing of Railway Track Rails], Tomsk, 1961. (In Russian).
2. Vorobyov A.I. Issledovaniya po skorostnoi defektoskopii relsov zhelesnodorozhnogo puti. Avtoref. disser. k.t.n. [A Research on Express Nondestructive Testing of Railway Track Rails], M., TSNII MPS Publ., 1966. (In Russian).
3. Halileev P.A. Birth of Nondestructive Testing. *Defektoskopiya*, 1999, no. 2, pp. 73–82. (In Russian).
4. Korolev M.Yu. On the maximum speed of the magnetic testing of rails. V mire nerazrushayushchego kontrolya, 2001, no. 3, p. 13. (In Russian).
5. Gyngazova G.S., Milyaev D.V., Yermoshin N.I. Developing a device for measuring the length of extended nonmagnetic products by eddy-current technique. *Vestnik Nauki Sibiri*, 2013, no. 1 (7), pp. 117–128. (In Russian).
6. Gerasimov V.G., Klyuev V.V., Sukhorukov V.V. Fedosenko Yu.K. *Vikhretokovye metody i sredstva kontrolya. Spravochnik* [Eddy-Current Testing Methods and Devices. Handbook]. M., Mashinostroenie Publ., 1995. (In Russian).
7. Diakin V.V., Sandovsky V.A. *Teoriya i raschet nakladnykh vikhretokovykh preobrazovatelei* [Theory and Design of Attached Eddy-Current Transducers]. M., Nauka Publ., 1981. (In Russian).



Подана в журнал: 18.09.2015 г.
УДК 620.179.14
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.016-021

ЗАВИСИМОСТЬ ВНОСИМОГО ИМПЕДАНСА ОТ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ КАТУШКИ ОТНОСИТЕЛЬНО ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛУПРОСТРАНСТВА ПРИ ВИХРЕТОКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ

А. Н. Печенков*, В. Е. Щербинин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: Pechenkov@imp.uran.ru; адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378-37-35

Построены наглядные графические зависимости вещественной и мнимой составляющих импеданса, вносимого в катушку, от скорости движения катушки. Полученные графики позволяют оценить возможности вихретокового контроля при высоких скоростях движения.

Ключевые слова: вихревые токи, неразрушающий контроль, компьютерное моделирование.

1. Введение

В настоящее время одной из важных задач является создание дефектоскопов, основанных на различных физических принципах и позволяющих производить контроль при высоких скоростях движения относительно контролируемого изделия [1–5].

В частности, это относится к вихретоковым приборам. Для вихретокового способа контроля давно известны точные формулы зависимости импеданса катушки от скорости движения для некоторых простейших постановок задачи. Например, для случая движения витка с током над проводящим, намагничивающимся полупространством [6,7]. Эти формулы были использованы авторами для построения графических годографов, которые довольно трудно использовать для анализа зависимости результатов измерений от скорости движения. В данной работе для этого случая построены простые и наглядные графики зависимостей вещественной и мнимой составляющих импеданса от скорости движения. Дан физический анализ полученных результатов.

2. Постановка задачи

Воспользуемся результатами работы [7] для импеданса, вносимого в измерительную катушку полупространством. По определению:

$$Z = -\frac{E}{I}; \quad E = \oint_{r=R} e dl; \quad e = \operatorname{Re} [e^*(r) \exp j\omega t], \quad (1)$$

где: E – э.д.с. на контуре измерительного витка радиуса R ; I – величина тока в витке; ω – угловая частота сигнала.

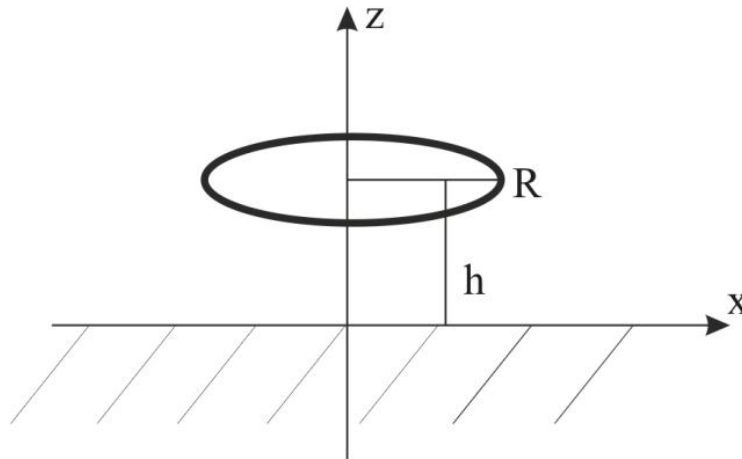


Рис. 1. Виток с током над проводящим намагничивающимся полупространством

Формула для вносимого импеданса имеет вид:

$$Z = \frac{j\varpi\mu_0 R^2}{2} \int_0^\infty d\lambda J_1^2(\lambda R) \exp(-2h\lambda) \int_0^{2\pi} \frac{\mu\lambda - \sqrt{\lambda^2 + j\mu\mu_0\sigma(\varpi - \lambda V \cos\phi)}}{\mu\lambda + \sqrt{\lambda^2 + j\mu\mu_0\sigma(\varpi - \lambda V \cos\phi)}} d\phi. \quad (2)$$

Здесь: J_1 – функция Бесселя первого рода; μ – магнитная проницаемость полупространства; σ – электропроводность полупространства; V – скорость движения витка относительно полупространства.

3. Результаты и обсуждение

Произведём простое, но громоздкое вычисление вещественной и мнимой составляющих импеданса. Обозначим:

$$\begin{aligned} a_1 &= \mu\mu_0\sigma(\varpi - \lambda V \cos\phi); & \sqrt{\lambda^2 + ja_1} &= a + jb; & a &= \sqrt{\frac{\lambda^2}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\lambda^4 + a_1^2}}; \\ b &= \frac{a_1}{2a}; \\ b_1 &= (\mu^2 - 1)\lambda^2; & b_2 &= b_3 + jb_4; & b_3 &= (\mu^2 + 1)\lambda^2 - 2\mu\lambda a; & b_4 &= a_1 - 2\mu\lambda b; \\ b_5 &= b_1 b_3 - a_1 b_4; & b_6 &= b_1 b_4 + a_1 b_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Тогда можно получить

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} Z &= -\frac{\varpi\mu_0 R^2}{2} \int_0^\infty d\lambda J_1^2(\lambda R) \exp(-2h\lambda) \int_0^{2\pi} \frac{b_6}{b_1^2 + a_1^2} d\phi; \\ \operatorname{Im} Z &= \frac{\varpi\mu_0 R^2}{2} \int_0^\infty d\lambda J_1^2(\lambda R) \exp(-2h\lambda) \int_0^{2\pi} \frac{b_5}{b_1^2 + a_1^2} d\phi. \end{aligned} \quad (4)$$

Напомним смысл рассмотрения реальной и мнимой частей импеданса. Пусть вещественные амплитуды тока и э.д.с. в витке связаны формулой, которая учитывает сдвиг фаз:

$$Z = \frac{e}{i} \exp(j\varphi). \quad (5)$$

Тогда вещественное сопротивление витка и сдвиг фаз можно найти так:



$$\begin{aligned} \operatorname{Re} Z &= \frac{e}{i} \cos(\varphi); \operatorname{Im} Z = \frac{e}{i} \sin(\varphi); \\ r &= \frac{e}{i} = \sqrt{(\operatorname{Re} Z)^2 + (\operatorname{Im} Z)^2}; \quad \operatorname{tg}(\varphi) = \frac{\operatorname{Im} Z}{\operatorname{Re} Z}. \end{aligned} \quad (6)$$

Для расчётов по формулам (4) были взяты следующие параметры: $\sigma = 15 \text{ МСм/м}$; $\mu = 100$. Геометрические размеры: $R = 0,1 \text{ м}$; $h = 0,05 \text{ м}$. Графики строились для частот: 10 Гц, 100 Гц и 1000 Гц. На рис.2 приведены графики для всех указанных случаев.

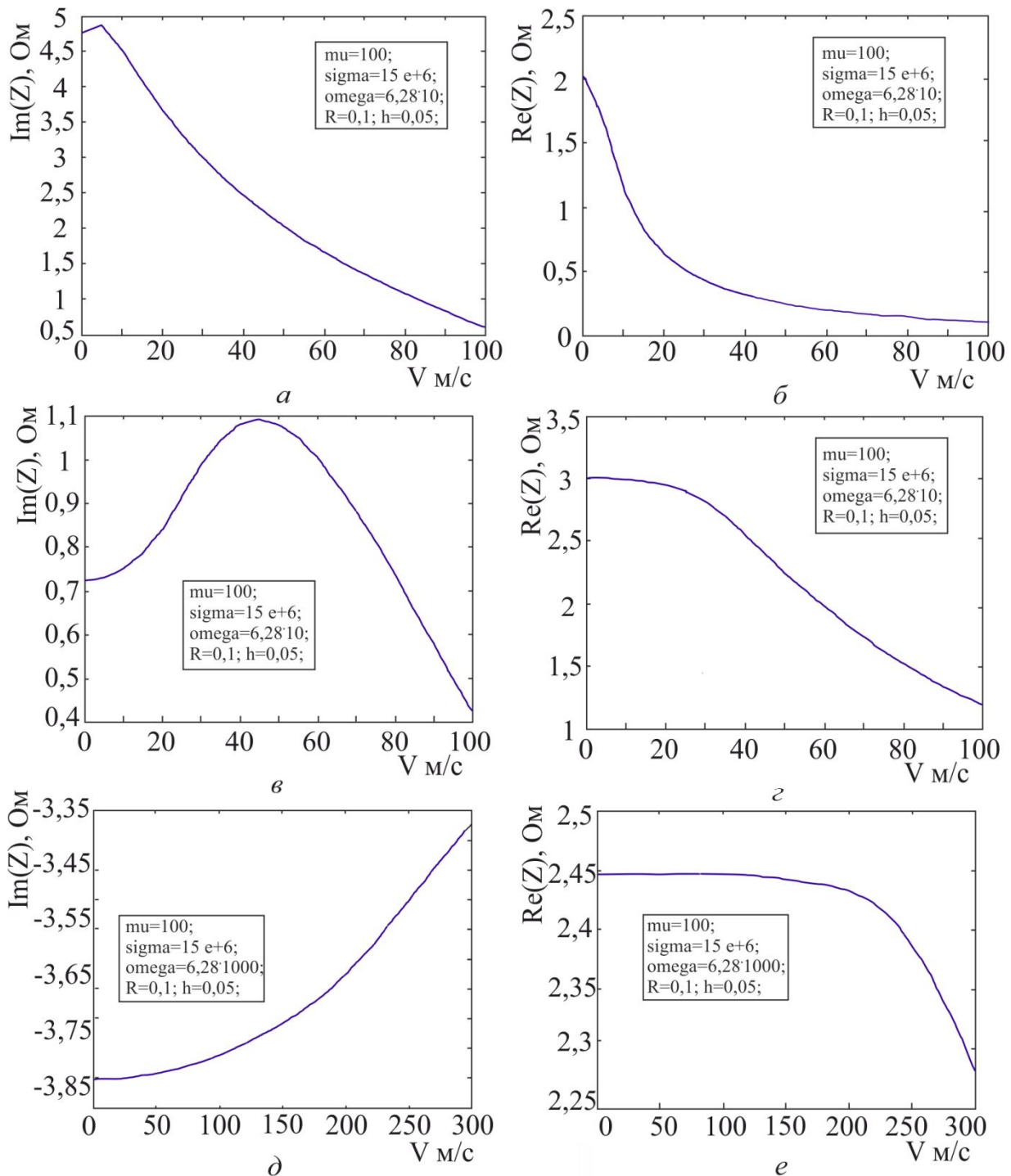


Рис. 2. Графики зависимости реальной и мнимой составляющих импеданса от скорости движения витка для различных значений параметров



4. Заключение

Из анализа графиков на рис.2 следует, что с ростом скорости движения вносимый импеданс уменьшается. Однако с ростом частоты границы спада сдвигаются в сторону высоких скоростей. В целом, для реально достижимых скоростей, например железнодорожного транспорта, можно подобрать частоты, при которых эти скорости практически не сказываются на величине вносимого импеданса.

Поясним спад вносимого импеданса на качественном примере. Известно, что индуцированные токи создают магнитное поле, которое уменьшает исходное магнитное поле (закон Ленца). Нужно оценить влияние скорости изменения исходного поля на этот процесс.

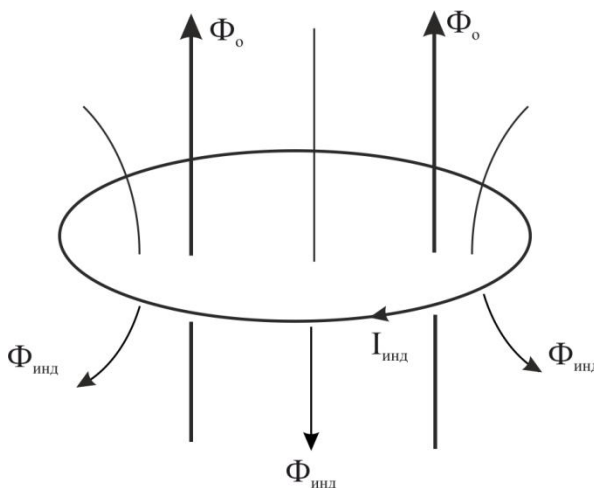


Рис. 3. Контур с индуцированным током

Пусть задан исходный магнитный поток $\Phi_0 = A_0 e^{bt}$ через проводящий контур. Коэффициент b определяет скорость изменения потока. При изменении магнитного потока в контуре наводится индукционный ток $I_{инд}$, магнитное поле которого создаёт поток $\Phi_{инд} = A_{инд} e^{bt}$, направленный против исходного поля. Пусть далее, индукционные электродвижущая сила и ток связаны линейно: $\mathcal{E}_{инд} = R I_{инд}$. Тогда, по закону электромагнитной индукции, имеем:

$$I_{инд} = \frac{1}{R} \frac{d(\Phi_0 - \Phi_{инд})}{dt}. \quad (7)$$

Пусть $\Phi_{инд} = L I_{инд}$. Здесь R – сопротивление контура; L – индуктивность контура.

Из (7) получаем формулу для неизвестной амплитуды индуцированного магнитного потока:

$$A_{инд} = A_0 \frac{\mathcal{E}L}{R + \mathcal{E}L}. \quad (8)$$

Тогда полный магнитный поток через контур будет равен:

$$\Phi = \Phi_0 - \Phi_{инд} = \Phi_0 \frac{R}{R + \mathcal{E}L}. \quad (9)$$



Из (9) видно, что при увеличении скорости изменения исходного потока ($b \rightarrow \infty$) полный поток, во-первых, существенно меньше исходного, а во-вторых, его изменение замедляется, так как $\frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi_0}{dt} \frac{R}{R + \omega L}$.

Благодарность

Работа выполнена по проекту фундаментальных исследований УрО РАН 2015–2017 гг., номер 15-17-2-54.

Литература

1. Власов В. В. Скоростная электромагнитная дефектоскопия железнодорожных рельсов: автореф. дис. ... д-р техн. наук. – Томск, 1961.
2. Воробьев А. И. Исследования по скоростной дефектоскопии рельсов железнодорожного пути: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: ЦНИИ МПС. – 1966.
3. Халилеев П. А. Рождение рельсовой дефектоскопии // Дефектоскопия. – 1999. – № 12. – С. 73–82.
4. Королев М. Ю. О предельной скорости контроля рельсов магнитным методом // В мире неразрушающего контроля. – 2001. – № 3. – С. 13.
5. Гынгазова Г. С., Миляев Д. В., Ермошин Н. И. Разработка измерителя длины немагнитных протяженных изделий вихретоковым методом // Вестник науки Сибири. – 2013. – № 1 (7). – С. 117–128.
6. Вихретоковые методы и средства контроля. Справочник / В. Г. Герасимов, В. В. Клюев, В. В. Сухоруков, Ю. К. Федосенко. – М.: Машиностроение, 1995. – С. 269–312.
7. Дьякин В. В., Сандовский В. А. Теория и расчёт накладных вихретоковых преобразователей. – М.: Наука, 1981. – С. 110.



INFLUENCE OF CALCULATION ACCURACY ON THE TIME AND RESULTS OF SOLVING THE INVERSE PROBLEM OF MAGNETOSTATIC NONDESTRUCTIVE TESTING. NEED OF PARALLEL COMPUTATIONS

A. N. Pechenkov*, V. E. Shcherbinin

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: Pechenkov@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783735

Examples of computer modeling of the inverse problem are given. It is shown that the solution of such problem for defects of arbitrary form demands computing resources which can be provided only high-performance multiprocessor systems.

Keywords: magnetostatics, inverse problem, computer modeling.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.022-030

References

1. Pechenkov A.N., Shcherbinin V.E. On the Solution of the Inverse Problem of Magnetostatic Tomography. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2009, vol. 45, iss. 3, pp. 176–190. DOI: 10.1134/S106183090903005X.
2. Kung S.Y., Whitehouse H.J. and Kailath T., eds. *VLSI and Modern Signal Processing*. N. J. 07632, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1985.
3. Akimova E.N., Vasin V.V., Perestoronina G.Y., Timerkhanova L.Y., Martyshko P.S., Koksharov D.Y. On regular methods for solving the inverse gravity problems on massively parallel computing systems. *Numerical Methods and Programming*, 2007, vol. 8, sec. 1, pp. 103–112.
4. Akimova E.N., Gemaidinov D.V. Parallel algorithms for solving the inverse gravity problem and the distant communication between the MVS-1000 and the user. *Numerical Methods and Programming*, 2008, vol. 9, sec. 1, pp. 129–140.



Подана в журнал: 18.09.2015 г.
УДК 620.179.14
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.022-030

ВЛИЯНИЕ ТОЧНОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЙ НА ВРЕМЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ МАГНИТОСТАТИЧЕСКОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ. НЕОБХОДИМОСТЬ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

А. Н. Печенков*, В. Е. Щербинин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: Pechenkov@imp.uran.ru; адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378-37-35

Приведены примеры компьютерного моделирования обратной задачи. Показано, что решение такой задачи для дефектов произвольной формы требует вычислительных ресурсов, которые могут быть обеспечены только высокопроизводительными многопроцессорными системами.

Ключевые слова: магнитостатика, обратная задача, компьютерное моделирование.

1. Введение

Оценки необходимой точности вычислений при решении обратной задачи магнитостатической дефектоскопии в общем виде, с дефектами произвольной формы, вряд ли возможно получить теоретически. Поэтому в данной работе приведены некоторые результаты компьютерного моделирования ряда дефектов (немагнитных включений) – по мере усложнения моделей.

2. Постановка задачи

Моделирование состояло из двух этапов. Сначала решалась прямая задача для каждой модели: расчёт объёмного распределения намагниченности в намагничиваемом изделии и расчёт внешнего поля, создаваемого этим изделием. На втором этапе решалась обратная задача: оценка объёмного распределения намагниченности в изделии по выборке из этого внешнего поля. Формулы и алгоритмы моделирования приведены в [1].

Следует отметить, что для данной работы, на рассчитанное внешнее поле не накладывались дополнительные шумы. Прежде чем бороться с шумами, необходимо иметь такой вычислительно – алгоритмический комплекс, который обеспечивает приемлемое по времени и достоверности результатов решение обратных задач без шумов.

Моделирование проводилось на персональном компьютере с довольно низкими вычислительными характеристиками. Для выполнения процедур оптимизации, которые необходимы при приведении рассчитываемого внешнего поля к заданному, использовались две программы. Первая программа основана на одном из *стандартных* алгоритмов поиска минимума функции. Она работает точно, но достаточно медленно. Вторая программа имеет *эвристический* характер, т.е. работает менее точно, но более быстро. Во второй программе было заложено ограничение – одинаковое значение магнитной восприимчивости для всех ячеек сетки, в которых не обнаружены дефекты.

Обе программы не использовали производных целевой функции, так как вычислить их аналитически было невозможно. Сопоставление результатов работы этих двух программ и позволяет сделать некоторые предварительные выводы о требованиях к вычислительному комплексу магнитостатического томографа.



3. Результаты и обсуждение

Первый, самый простой пример, приведён на рис. 1, 2. На рис. 1 показана расчётная область, покрытая сеткой из 64 кубических ячеек, содержащая немагнитные включения. Центры ячеек с немагнитными включениями помечены звёздочками. Видно, что имеется два поверхностных канавочных дефекта, один угловой и один – внутренний. Стрелками показано распределение вектора намагниченности.

На рис. 2 а, б показана компонента внешнего поля H_z , создаваемого данным распределением намагниченности в плоскостях сверху и снизу расчётной области (на расстоянии 0,5 размера ячейки сетки от границ расчётной области). Внешнее намагничивающее поле во всех примерах было однородно и направлено по оси Z.

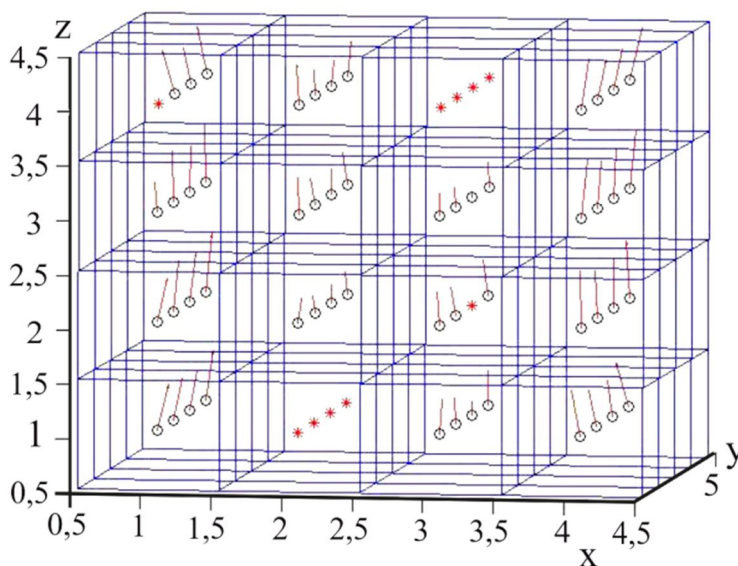


Рис. 1. Заданное расположение немагнитных включений в расчётной области

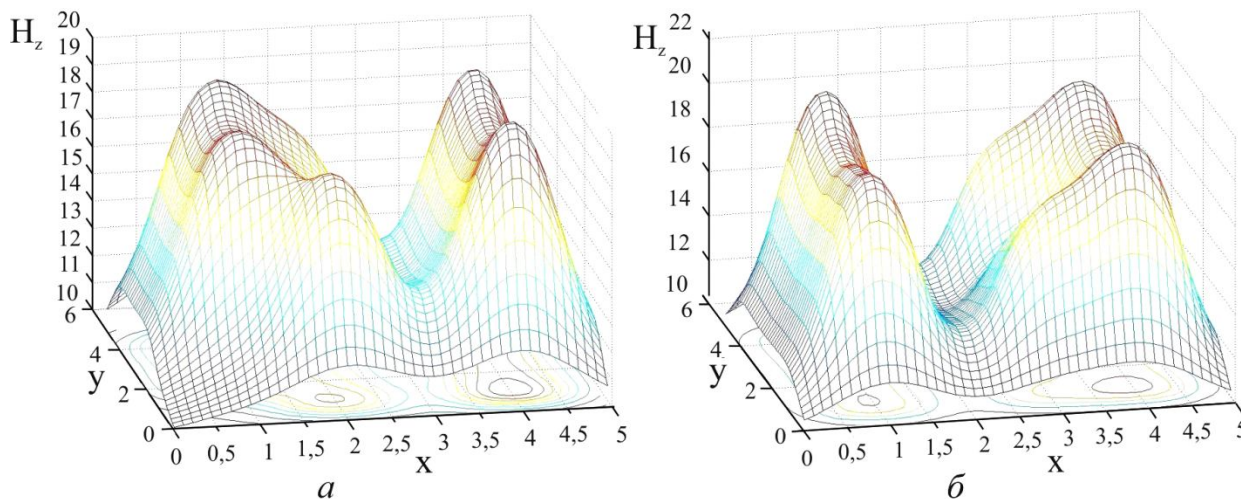


Рис.2. Компонента магнитного поля H_z в плоскости: а – над расчётной областью; б – под расчётной областью. Каждый график построен по выборке из 80 рассчитанных значений

По выборке из полей на рис. 2 обе упомянутые выше программы оптимизации правильно решили обратную задачу и определили положение немагнитных включений, показанных на рис. 1.



Алгоритм со *стандартной* программой оптимизации затратил на решение этой задачи 3 ч 30 мин. Функция цели за первые 1 ч 45 мин была уменьшена примерно в 50 раз, с 0,71 до 0,015 (средняя невязка в точке измерения внешнего поля). Здесь не вычислялась относительная невязка в процентах, так как величины компонент поля сильно отличались друг от друга и лежали в диапазоне 0,03 – 10.

При такой точности подгонки расчётного поля к заданному все дефекты определились правильно, кроме внутреннего дефекта, который оказался смещён на нижнюю плоскость сетки.

За вторые 1 ч 45 мин функция цели уменьшилась гораздо меньше – примерно в 3 раза, с 0,015 до 0,0047. После этого все дефекты определились точно, несмотря на серьёзный разброс вычисленных значений магнитной восприимчивости по ячейкам сетки (65 – 165). Исходная магнитная восприимчивость была 80 (*истинная* – 100).

Время решения обратной задачи *эвристическим* алгоритмом составило 0,5 минуты, т. е. примерно в 420 раз быстрее, чем при использовании *стандартной* программы. При этом среднее значение функции невязки в точке измерения поля было уменьшено с 1,46 до 0,15. Значение магнитной восприимчивости в ячейках сетки без дефектов получилось 86,6 (исходная магнитная восприимчивость 80, *истинная* – 100). Правильное расположение дефектов получилось здесь при более низкой точности минимизации невязки. Вероятно, какую-то роль сыграло ограничение на значения магнитной восприимчивости в ячейках расчётной сетки. Но основная причина – все дефекты в данном примере поверхностные, кроме одного простого внутреннего дефекта. Поверхностные дефекты сильно влияют на топологию поля и поэтому легко идентифицируются при относительно низкой точности вычислений.

Таким образом, в обеих программах достигнутая точность минимизации функции невязки оказалась низкой, по сравнению с точностями 10^{-6} – 10^{-8} , желательными для вычислений на моделях без шумов. Достижение таких точностей не представляется возможным на упомянутом персональном компьютере.

Для следующего примера была взята расчётная сетка, содержащая 400 ячеек. Характер дефектов был оставлен таким же, как и в первом примере, но все эти дефекты были расположены в одном углу расчётной области, как показано на рис. 3. Остальная часть расчётной области была заполнена материалом изделия. На рис. 3, в отличие от рис. 1, не показаны векторы намагниченности в ячейках сетки, чтобы не загромождать изображение. На рис. 4 показана компонента поля H_z в плоскостях сверху и снизу расчётной области.

Для этого и последующих примеров был использован только *эвристический* алгоритм минимизации невязки. Попытка применить *стандартный* алгоритм уже для этого примера, сетка которого содержит совсем немного ячеек, оказалась неудачной из-за неприемлемого времени расчётов. Так, на одно вычисление функции цели затрачивалось примерно в 30 раз больше времени, чем в первом примере. Кроме того, на порядок увеличивалось число вычислений функции цели, необходимое для проведения каждого шага процесса минимизации.

Эвристический алгоритм и в данном примере правильно решил обратную задачу и определил расположение дефектов в расчётной сетке. Однако время решения обратной задачи составило здесь 15 минут. При этом среднее значение функции невязки в точке измерения поля было уменьшено с 0,5 до 0,02. Значение магнитной восприимчивости в ячейках сетки без дефектов получилось 82 (исходная магнитная восприимчивость 80, *истинная* – 100). Правильное решение обратной задачи объясняется, по-видимому, простым характером дефектов.

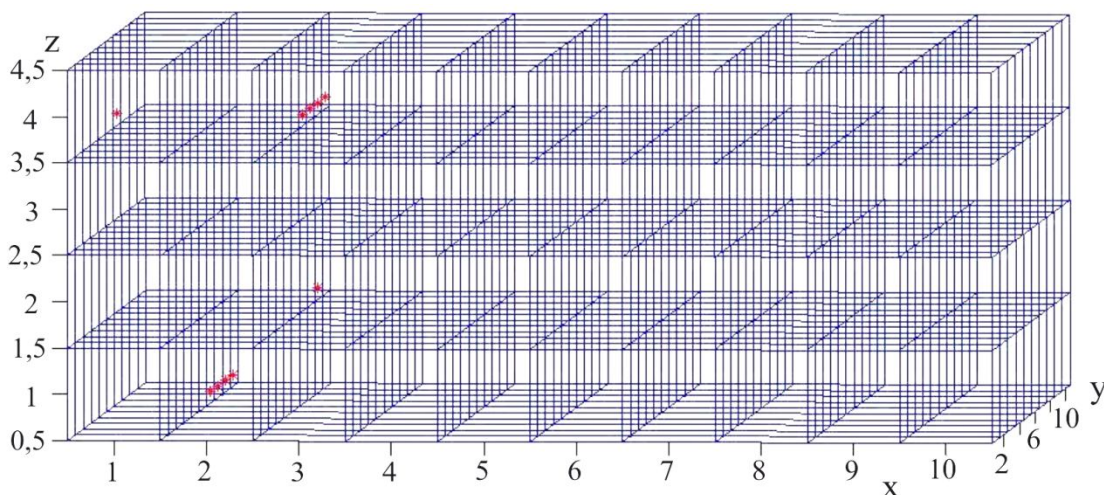


Рис. 3. Заданное расположение немагнитных включений в расчётной области

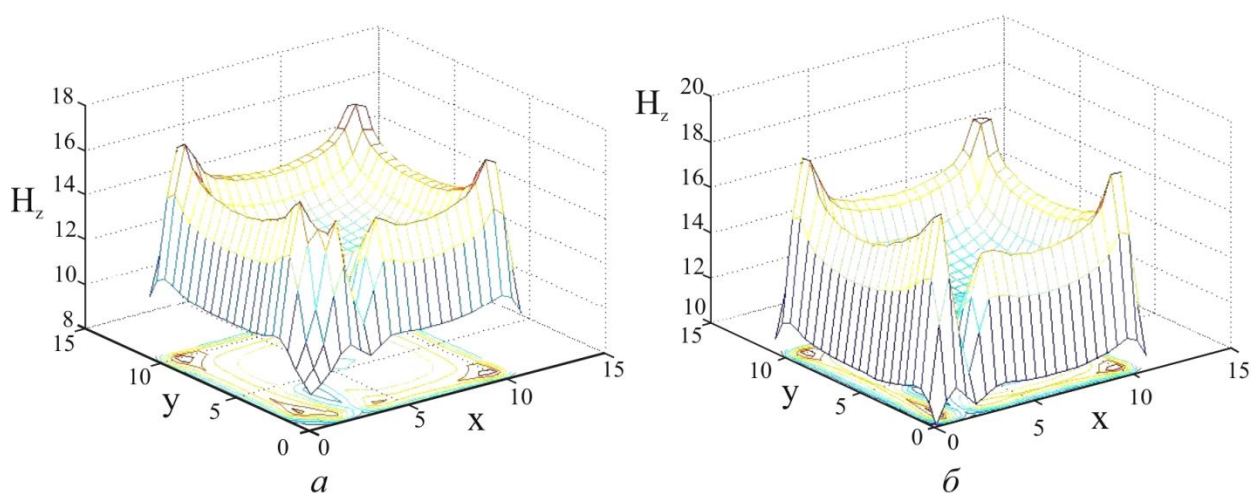


Рис. 4. Компонента магнитного поля H_z в плоскостях: *a* – над расчётной областью; *б* – под расчётной областью. Каждый график построен по выборке из 400 рассчитанных значений

Следующий, третий, пример значительно усложнён. Расчётная область разбита на три слоя по вертикали. Каждый слой содержит 288 ячеек. Таким образом, вся расчётная область была разделена на 864 ячейки. Немагнитные включения заданы в каждом из трёх слоёв, как показано на рис. 5. Для того чтобы было легче ориентироваться в результатах расчетов, эти включения были выбраны в виде букв. Три буквы расположены в верхнем слое, две следующих буквы – во втором (внутреннем) слое и три буквы – в нижнем слое сетки. На рис. 6 показана компонента поля H_z в плоскостях сверху и снизу расчётной области.

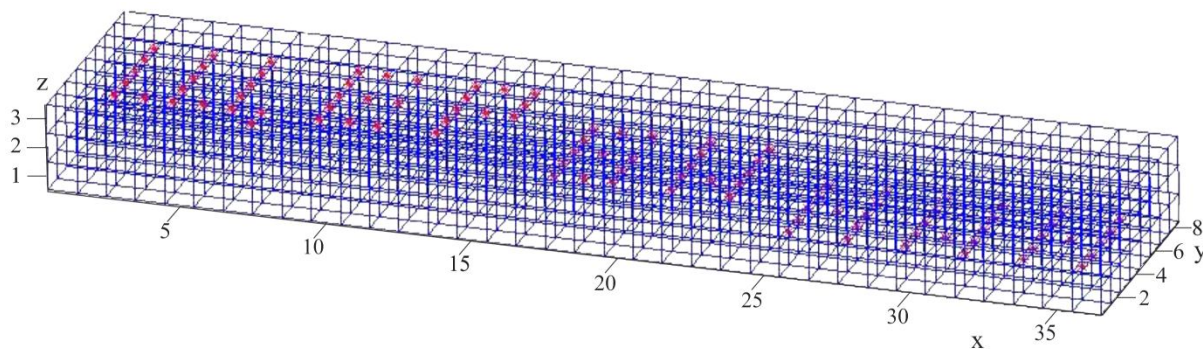


Рис. 5. Заданное расположение немагнитных включений в расчётной области

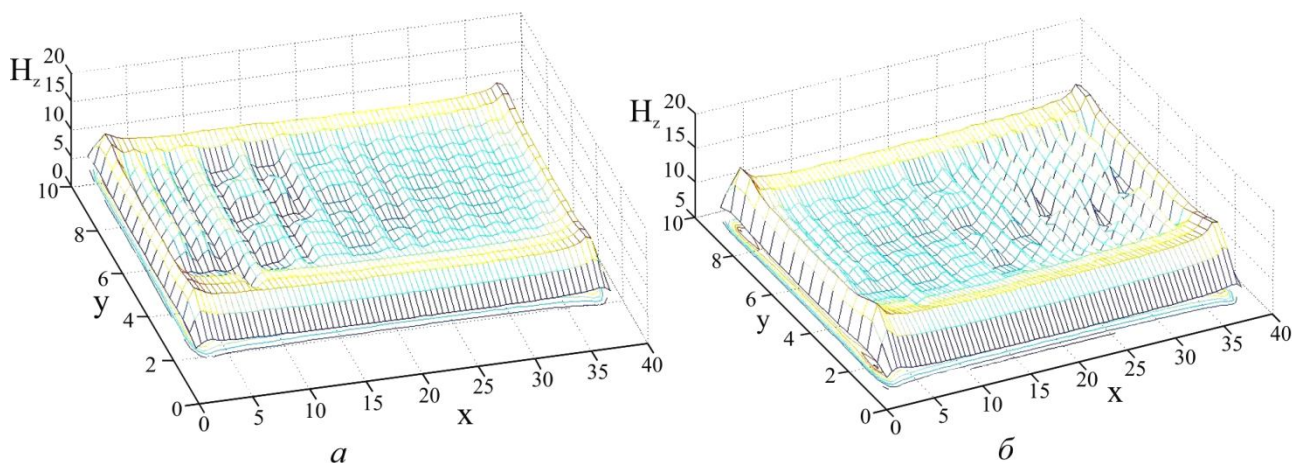


Рис. 6. Компонента магнитного поля H_z в плоскости; *a* – над расчётной областью; *б* – под расчётной областью. Каждый график построен по выборке из 1050 рассчитанных значений

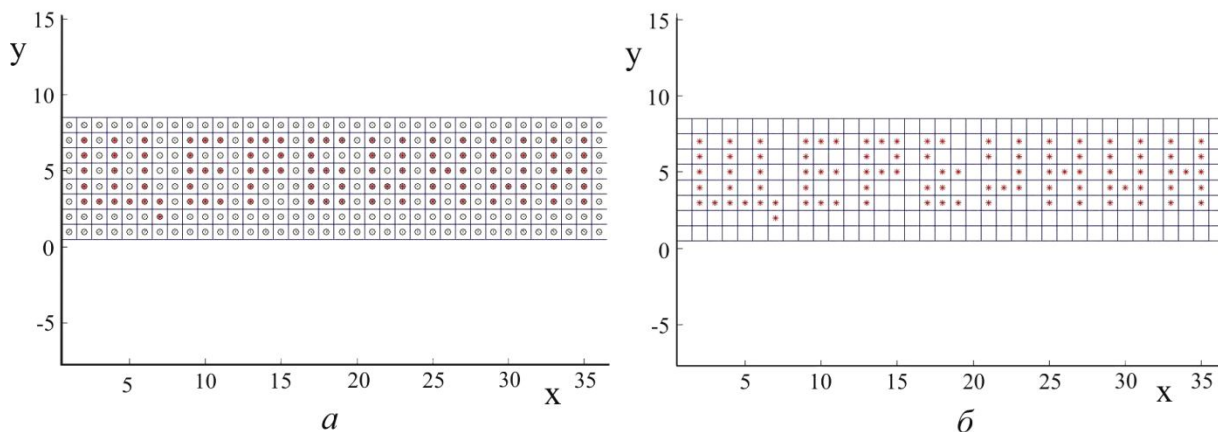


Рис. 7. Заданное (*a*) и рассчитанное (*б*) расположение немагнитных включений в расчётной области. Вид сверху

Эвристический алгоритм в данном примере допустил 5 ошибок в расположении дефектов во внутреннем слое расчётной сетки. Чтобы легче увидеть эти ошибки, на рис. 7 приведён *сквозной* вид сверху всех дефектов в расчётной сетке. Время решения обратной задачи составило здесь 1 ч 50 мин. Нужно учитывать, что увеличилось не только число ячеек в сетке, но и число точек расчёта внешнего поля. Среднее значение функции невязки в точке измерения поля было уменьшено с 0,6 до 0,16. Значение магнитной восприимчивости в ячей-



ках сетки без дефектов получилось 86,3 (исходная магнитная восприимчивость 80, истинная – 100).

Очевидно, что ошибки в данном примере вызваны недостаточной точностью *эвристического* алгоритма минимизации невязки.

Наконец, последний – четвёртый – пример, приведённый ниже, показывает полную неспособность *эвристического* алгоритма с недостаточной точностью минимизации невязки решить сложную обратную задачу, содержащую много слоёв внутренних дефектов (рис. 8).

В этом примере расчётная область состояла из 10 вертикальных слоёв, каждый из которых содержал 35 ячеек сетки. В каждом слое сетки опять содержался дефект в виде некоторой буквы. Таким образом, получалась очень сложная картина распределения дефектов по расчётной области.

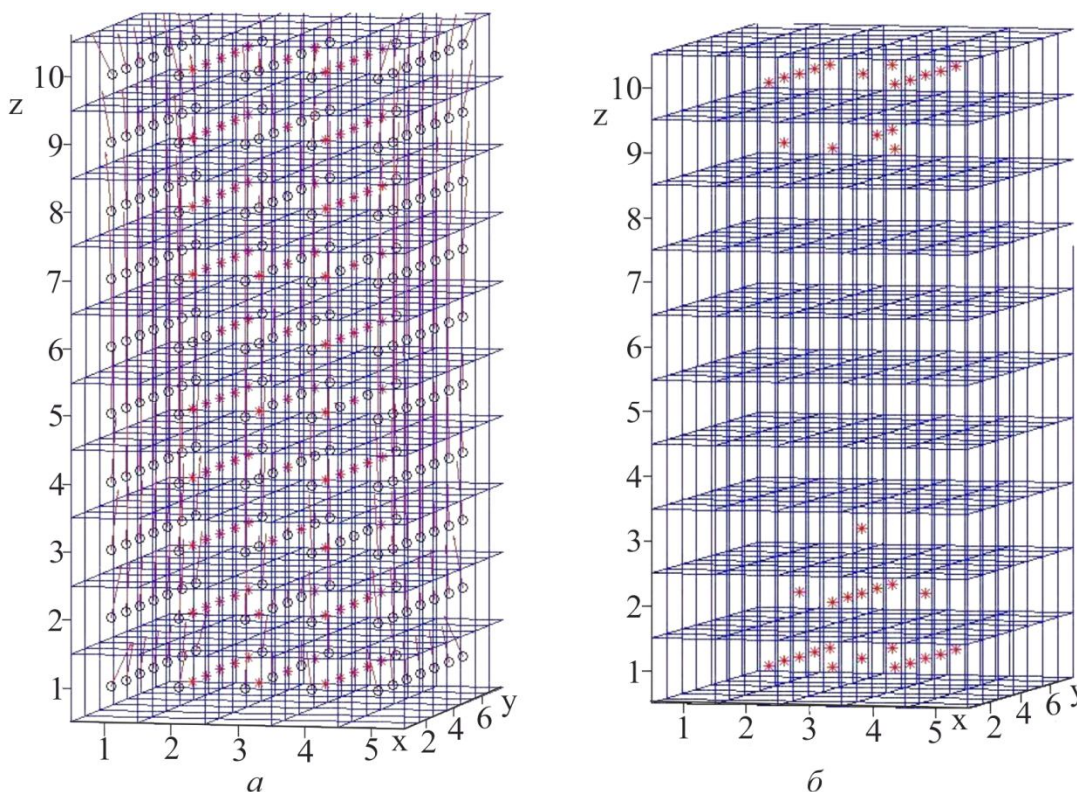


Рис. 8. Заданное и рассчитанное расположение немагнитных включений в расчётной области

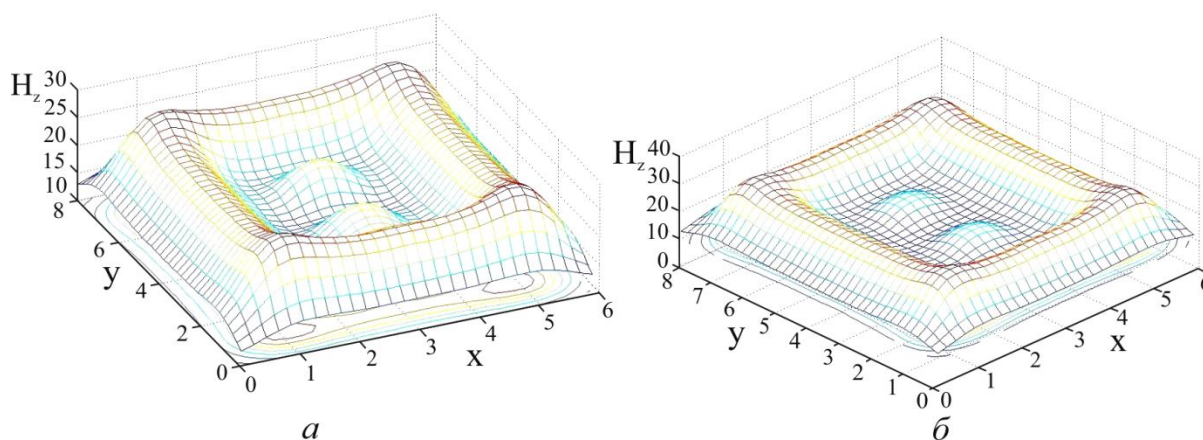


Рис. 9. Компонента магнитного поля H_z в плоскости: *а* – над расчётной областью; *б* – под расчётной областью. Каждый график построен по выборке из 1050 рассчитанных значений



Эвристический алгоритм в данном примере правильно определил только расположение дефектов в верхнем и нижнем поверхностных слоях расчётной сетки. Время решения обратной задачи составило здесь 30 минут. Среднее значение функции невязки в точке измерения поля было уменьшено мало: с 2 до 0,5. Значение магнитной восприимчивости в ячейках сетки без дефектов получилось 88,1 (исходная магнитная восприимчивость 80, *истинная* – 100).

Ясно, что внутренние ячейки сетки вносят очень слабый вклад во внешнее магнитное поле, который невозможно увидеть на рис. 9. Однако эти ячейки сильно влияют на намагниченность своих ближайших соседей и таким образом косвенно влияют и на величину внешнего поля изделия. Поэтому для решения таких обратных задач очень желательно пользоваться априорным материальным уравнением, позволяющим учитывать влияние ячеек друг на друга. При этом требуется не только очень точно минимизировать невязку на внешнем поле, но и точно решать прямую задачу, используя материальное уравнение. В данном примере точность вычислений была принесена в жертву скорости решения обратной задачи, что и привело к неудовлетворительному результату.

Следует отметить, что во всех примерах были правильно определены поверхностные дефекты, при малом времени и относительно невысокой точности вычислений. Это объясняется тем, что влияние этих дефектов на внешнее поле очень большое.

4. Заключение

Итак, время работы *эвристического* и *стандартного* алгоритмов минимизации в первом примере составило соответственно 0,5 мин и 210 мин. В третьем примере время работы *эвристического* алгоритма составило 110 мин., т. е. в 220 раз больше, чем в первом примере. Можно оценить (с большим занижением), что *стандартный* точный алгоритм работал бы 210×220 мин ~ 32 суток на этом примере. На более подробных сетках это время было бы во много раз больше.

Можно также предположить, что более мощный компьютер и более оптимальное программирование могли бы уменьшить эти времена в 10 – 20 раз. Однако этого всё равно не достаточно. Поэтому обратные задачи такого класса требуют для своего решения применения многопроцессорных вычислительных систем и методов параллельного программирования [2]. Параллельные алгоритмы вычислений в таких задачах основываются на том, что каждый процессор системы вычисляет поля, создаваемые группой ячеек сетки. Поэтому вычисления полей, создаваемых всеми группами, производится одновременно.

В процессе вычислений процессоры обмениваются результатами расчётов. Одновременность вычислений снижает время расчётов ещё примерно в N раз, где N – число процессоров в системе (обычно $N = 10 - 100$).

Таким образом, для решения обратных задач магнитостатической дефектоскопии для дефектов произвольной формы требуется применение высокопроизводительных многопроцессорных вычислительных систем. Такой вывод согласуется с методами решения подобных обратных задач в других областях исследований, например в области обратных задач гравиметрии [3,4]. Так как математические постановки обратных задач в отмеченных и некоторых других областях очень похожи, то можно сказать, что для решения обратных задач определения тех или иных характеристик объекта по измерениям любого физического поля, созданного этим объектом, желательно создание многопроцессорного специализированного вычислительного комплекса с параллельной обработкой информации.

Благодарность

Работа выполнена по проекту фундаментальных исследований УрО РАН 2015-2017 гг., номер 15-17-2-54, «Компьютерное моделирование процесса функционирова-



ния магнитных сканеров на основе спинтроники для поиска и идентификации дефектов технологических трубопроводов компрессорных станций магистральных газопроводов»

Литература

1. Pechenkov A. N., Shcherbinin V. E. On the Solution of the Inverse Problem of Magnetostatic Tomography // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2009. – Vol. 45, iss. 3. – P. 176–190. – DOI: 10.1134/S106183090903005X.
2. VLSI and Modern Signal Processing / S. Y. Kung, H. J. Whitehouse and T. Kailath, eds. – N. J. 07632 : Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1985.
3. On regular methods for solving the inverse gravity problems on massively parallel computing systems / E. N. Akimova, V. V. Vasin, Perestoronina, L. Y. Timerkhanova, P. S. Martyshko, D. Y. Koksharov // Numerical Methods and Programming. – 2007. – Vol. 8, sec. 1. – P. 103–112.
4. Akimova E. N., Gemaidinov D. V. Parallel algorithms for solving the inverse gravity problem and the distant communication between the MVS–1000 and the user // Numerical Methods and Programming. – 2008. – Vol. 9, sec. 1. – P. 129–140.



APPLICATION OF NUCLEAR REACTION ANALYSIS TO STUDYING HYDROGEN DIFFUSION AND NONSTOICHIOMETRY IN METAL OXIDES

V. B. Vykhodets¹, T. E. Kurennykh¹, O. A. Nefedova^{2*}

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

²Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: nefedova@imach.uran.ru; address for correspondence: 34, ul. Komsomolskaya, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3753592; fax: +7 343 3745330

Nuclear reaction analysis is used to investigate hydrogen and oxygen subsystems for the oxides TiO_2 , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ and ZrO_2 (10 % Y_2O_3). For comparison, data on deuterium diffusion in Ni are obtained. It is found that the boundary conditions of the diffusion problem for the metal differ greatly from those for the oxides. The general and partial solutions to the diffusion problem have been obtained for this technique. It is shown that, for metals, the experimental data correspond to the condition of the zero flow of deuterium atoms through the irradiated surface, whereas for oxides, these data correspond to the zero concentration of deuterium on the surface. It is found that the atomic surface layer of nanoparticles of titanium dioxide and yttrium-doped zirconium dioxide lacks oxygen in comparison with stoichiometry. Nanopowder synthesis is performed by laser evaporation of a ceramic target. The injection of the D_2O vapor into the working chamber does not lead to the doping of nanoparticles with deuterium and the elimination of oxygen deficiency.

Keywords: hydrogen diffusion, oxygen stoichiometry, nuclear reaction analysis, oxides, nickel, diffusion boundary value problem with an internal source, analytical solution.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.031-044

References

1. Fishman A., Kurennykh T., Vykhodets V., Vykhodets E. Oxygen Isotope Exchange in Nanocrystal Oxides. In: *Advances in Ceramics-Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing*, C. Sikalidis, ed. Rejeka: InTechOpen Access publisher, 2011, pp. 139–164. ISBN 978–953–307–504–4.
2. Kudo H., Kosaku Y., Ando Y., Hiraga M., Sekine T. Deuterium migration in titanium during deuteron irradiation observed by proton spectra of the $d(d,p)t$ reaction. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, vols 258–263, p. 1, pp. 622–627.
3. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Nefedova O.A., Gorelov V.P., Stroeva A.Yu., Balakireva V.B., Vykhodets E.V., Obukhov S.I. Deuterium diffusion in proton conductors $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ at room temperature. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 263, pp. 152–156. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.06.003.
4. Kidson G.V. The diffusion of H, D, and T in solid metals. *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, vol. III-26, H. Mehrer, ed. Berlin, Landolt-Bornstein, Springer-Verlag Publ., 1990, p. 504. ISBN 3–54050–886–4.
5. Völkl J., Alefeld G. *Hydrogen Diffusion in Metals. Diffusion in Solids: Recent Developments*, A.S. Nowick, ed. J.J. Burton. New York, Academic Press Publ., 1975, pp. 231–302. ISBN 0–12–522660–8.
6. Heitjans P., Kärger J., eds. *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*. Berlin-Heidelberg, Springer Publ., 2005, 965 p. ISBN 3–540–20043–6.



7. Vykhodets V.B., Jarvis E., Kurennykh T.E., Davletshin A.E., Obukhov S.I., Beketov I.V., Samatov O.M., Medvedev A.I. Extreme deviations from stoichiometry in alumina nanopowders. *Surface Science*, 2014, vol. 630, pp. 182–186. DOI: 10.1016/j.susc.2014.08.009.
8. Jarvis E.A.A., Carter E.A. Metallic Character of the $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$ Surface Reconstruction. *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, iss. 18, pp. 4045–4052. DOI: 10.1021/jp003587c.
9. Wang X.-G., Chaka A., Scheffer M. Effect of the Environment on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ Surface Structures. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, pp. 3650–3653.
10. Crank J. *The mathematics of diffusion*. London, Oxford University Press Publ., 1975, 414 p. ISBN 0–19–853344–6.
11. Nellis G., Klein S. *Heat Transfer*. Cambridge, Cambridge University Press Publ., 2009, 1107 p. ISBN 978–0–521–88107–4.
12. Kartashov E.M. *Analiticheskie metody v teorii teploprovodnosti tverdykh tel* [Analytical Methods in the Theory of Heat Conduction of Solids]. M., Vysshaya Shkola Publ., 2001, 550 p. (In Russian).



Подана в журнал: 25.09.2015
УДК 544.6:544.16:539.2:517.958
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.031-044

ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА И НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ

В. Б. Выходец¹, Т. Е. Куренных¹, О. А. Нефедова^{2*}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: nefedova@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 375-35-92; факс: +7 (343) 374-53-30

Ядерный микроанализ применен для исследования водородной и кислородной подсистем оксидов: TiO_2 , $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ и $ZrO_2(10\% Y_2O_3)$. Для сравнения получены данные по диффузии дейтерия в Ni. Установлено, что для металла и оксида реализуются сильно отличающиеся друг от друга граничные условия диффузионной задачи. Получены общее и частные решения диффузионного уравнения для этой методики. Обнаружено, что для металла экспериментальные данные соответствуют условию нулевого потока атомов дейтерия через облучаемую поверхность, а для оксида – нулевой концентрации дейтерия на этой поверхности. Получено, что в поверхностном атомном слое наночастиц диоксида титана и диоксида циркония, допированного иттрием, имеет место дефицит кислорода в сравнении со стехиометрией. Синтез нанопорошков осуществлялся с помощью технологии лазерного испарения керамической мишени. Введение пара D_2O в рабочую камеру при синтезе нанопорошков диоксида титана не приводило к легированию наночастиц дейтрием и к ликвидации кислородного дефицита.

Ключевые слова: диффузия водорода, кислородная нестехиометрия, ядерный микроанализ, оксиды, никель, краевая задача диффузии с внутренним источником, аналитическое решение.

1. Введение

Оксиды металлов являются перспективными функциональными материалами для катализа, медицины, ядерной и водородной энергетики и других приложений. Важными характеристиками этих материалов являются данные об их химическом составе, в частности отклонения от стехиометрии, а также сведения о взаимодействии оксидов с водородом, включая информацию о растворимости и диффузии в них изотопов водорода. В последнее время было выполнено несколько работ, в которых для исследования водородной и кислородной подсистем оксидов была применена ускорительная методика ядерного микроанализа (NRA). С ее помощью были получены данные о кислородном и водородном изотопном обмене и коэффициентах диффузии атомов кислорода и дейтерия в оксидах [1–3]. Кроме того, для проведения исследований по поверхностной стехиометрии оксидов и диффузии в них дейтерия были разработаны две оригинальные методики, основанные на применении NRA. Они имеют значительные перспективы, и их дальнейшее развитие представляет интерес. В настоящей работе рассмотрены некоторые актуальные аспекты этих оригинальных методик.

Первая из них (NRAOL) [3] ориентирована на получение с помощью прямого метода данных по коэффициентам диффузии и может быть применена как для исследования



диффузии дейтерия как в металлах, так и в оксидах. Она предполагает измерение коэффициентов диффузии в режиме реального времени (on-line). При ее применении производится непрерывное облучение образца дейтронами с энергией в несколько сот кэВ, при этом в образце формируется внутренний источник диффузии меченых атомов водорода (дейтерия), одновременно с этим в объекте исследования протекает диффузия атомов дейтерия и также одновременно осуществляется измерение концентрационного профиля атомов дейтерия с помощью ядерной реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$. В рамках NRAOL, как и в случае классических методик, реализуется три экспериментальных этапа диффузионного эксперимента, а именно: создание источника диффузии меченых атомов, изотермический диффузионный отжиг образца и измерение концентрационного профиля, сформированного при отжиге. В то же время использование NRAOL обуславливает два важных ее преимущества перед классическими аналогами. Во-первых, проведение перечисленных этапов в режиме on-line позволяет проводить исследования в системах, в которых имеет место быстрая диффузия даже при комнатной температуре. Для водорода эта особенность NRAOL актуальна в связи с тем, что атомы водорода характеризуются наибольшей скоростью диффузии среди всех элементов. Во-вторых, в случае NRAOL диффузионные процессы протекают исключительно в объеме образца. В случае других методик серьезной проблемой является неконтролируемое влияние процессов на границе образца на кинетику проникновения или десорбции водорода, что обуславливает ненадежность многих существующих данных по коэффициентам диффузии водорода [4–6], особенно при низких температурах. В разработанном варианте методики NRAOL [3] при формулировании начальных и граничных условий диффузионной задачи постулировалось, что атомы дейтерия либо вообще не выходят из образца при его облучении дейтронами, либо это условие выполняется с достаточно высокой точностью в случае низких температур. Однако, позднее при применении методики NRAOL для исследования диффузии дейтерия в различных материалах было установлено, что ситуация с граничными и начальными условиями диффузионной задачи в методике NRAOL является более сложной, чем это предполагалось. В связи с этим в настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование по этому вопросу, имеющее целью обеспечить корректное применение методики NRAOL.

Вторая оригинальная методика [7] ориентирована на получение данных о распределении ионов кислорода в оксидных наночастицах. Она предполагает синтез оксидных нанопорошков, кислородная подсистема которых обогащена мало распространенным изотопом ${}^{18}\text{O}$, и измерение с помощью NRA концентраций изотопов ${}^{16}\text{O}$ и ${}^{18}\text{O}$ в ансамбле наночастиц в зависимости от удельной поверхности нанопорошка. Полученные в работе [7] экспериментальные данные свидетельствовали о сильном дефиците кислорода по сравнению со стехиометрией в поверхностном атомном слое наночастиц оксида алюминия. Ранее такой же результат для массивного монокристалла оксида алюминия был получен из первых принципов с помощью теории функционала плотности [8], теоретические данные характеризовали оксид в состоянии термодинамического равновесия. В совокупности в упомянутых теоретических и экспериментальных работах развивались новые представления о структуре оксидов, они могут иметь большое значение для теории и практических приложений как для массивных материалов, так и для наноразмерных пленок и порошков. Важный результат по поверхностной стехиометрии в оксидах был получен также в теоретической работе [9], выполненной с помощью теории функционала плотности для оксида алюминия, где было показано, что легирование кристалла водородом должно приводить к сильному изменению поверхностной стехиометрии, конкретно – к ликвидации кислородного дефицита в поверхностном слое оксида. Этот результат может иметь большое значение для практических приложений, поскольку он указывает на принципиальную возможность получения оксидных нанопорошков с регулируемой поверхностной



стехиометрией. Экспериментальных работ по этому вопросу нет, и в настоящей работе было проведено поисковое исследование по легированию оксидов водородом (дейтерием) и влиянию этого легирования на поверхностную стехиометрию в оксидных нанопорошках. Таким образом, основной задачей этой работы было получение данных о водородной и кислородной подсистемах оксидов металлов с помощью ядерного микроанализа, включая решение научных и методических вопросов.

2. Методики и образцы

Исследования с помощью методик NRA и NRAOL проводились на 2 МВ ускорителе Ван де Граафа. Для измерения концентрационных профилей атомов дейтерия в образцах использовали реакцию ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ при энергии частиц первичного пучка 650 кэВ. В аналогичных измерениях для изотопа кислорода ${}^{18}\text{O}$ использовали реакцию ${}^{18}\text{O}(p, \alpha){}^{15}\text{N}$ при энергии протонов 762 кэВ, а для изотопа ${}^{16}\text{O}$ – реакцию ${}^{16}\text{O}(d,p_1){}^{17}\text{O}^*$ при энергии дейтронов 900 кэВ. Диаметр первичных пучков дейтронов и протонов составлял от 0,5 до 1 мм. Дозу облучения образцов определяли с помощью вторичного монитора, статистическая погрешность в этих измерениях была около 0,5 %. Для проведения ядерно-физических измерений на оксидных нанопорошках их частицы впрессовывались в индиевую пластину, эти исследования проводили при комнатной температуре. В случае массивных образцов керамик и никеля использовали специальный держатель, позволяющий производить нагрев и охлаждение образцов при их облучении дейтронами. Для нагрева и охлаждения образцов использовали термоэлектрические модули промышленного производства, основанные на эффекте Пельтье. Конструкция держателя позволяла проводить исследования в интервале температур от -30 до 130 °С, температуру образцов во время облучения измеряли с помощью резистивного датчика, колебания температуры при облучении образца не превышали 0,5 °С. В этом держателе надежный тепловой контакт между пластиной модуля Пельтье и образцом обеспечивался с помощью механических прижимов, индиевых и резиновых прокладок с высокой теплопроводностью. Когда требовалось провести измерения на оксидных нанопорошках с помощью NRA при более высоких температурах, для нагрева образца использовали резистивную печь сопротивления. В этом случае частицы оксида впрессовывали в медный порошок. Такой держатель позволял нагревать образец до 400 °С.

Эксперименты по диффузии дейтерия с помощью методики NRAOL проводили на образцах никеля чистотой 99,99 % и на плотной керамике оксида $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$, она была синтезирована с помощью высокотемпературной керамической технологии из оксидов лантана, стронция и скандия. Эксперименты по поверхностной стехиометрии с помощью NRA и изотопных методов проводили на оксидных нанопорошках. Нанопорошки диоксида титана и диоксида циркония, допированного иттрием, были получены с помощью технологии лазерного испарения керамической мишени. Перед изготовлением мишеней кислородная подсистема исходных порошков была обогащена изотопом ${}^{18}\text{O}$. Для этого проводился отжиг исходных порошков в проточном кислороде, обогащенном на 80 % изотопом ${}^{18}\text{O}$. Давление кислорода при отжигах было 1 атм. Температура отжига для диоксида титана составляла 1000 °С, продолжительность 5 суток. Для диоксида циркония, допированного иттрием, соответствующие параметры были 800 °С и 24 ч. При синтезе нанопорошков использовался волоконный иттербиевый лазер с длиной волны 1,07 μm , максимальная мощность 1 кВт. Технология синтеза была ориентирована на получение нанопорошков как не содержащих, так и содержащих атомы водорода. Делалось это для того, чтобы получить данные о влиянии атомов водорода на поверхностную стехиометрию в оксидных наночастицах (см. разд. 1). В связи с этим, синтез нанопорошков диоксида титана проводили в двух отличающихся друг от друга средах: в инертных газах (гелии или аргоне) и в инертных газах, содержащих некоторое количество водяного пара. Он рассматривался нами как источник атомов водорода при легировании оксида водородом. В экспериментах



использовались насыщенные пары D_2O . Температура воды, находящейся в равновесии с паром, была $45\text{ }^\circ\text{C}$. Использование тяжелой по водороду воды было обусловлено тем, что в этом случае с помощью реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ можно определить концентрацию дейтерия в нанопорошках. В случае диоксида циркония, допированного иттрием, синтез нанопорошков проводился только в среде инертных газов. Для получения нанопорошков с различным средним размером частиц в широком диапазоне значений удельной поверхности варьировали сорт инертного газа (аргон или гелий), его давление, мощность лазера, использовали как импульсный, так и непрерывный режим лазерного облучения мишени. Удельные поверхности порошков определяли с помощью БЭТ-методики. Более подробно условия экспериментов на ускорителе, синтеза плотной керамики и нанопорошков, а также процедур математической обработки данных ядерно-физических экспериментов изложены в работах [3, 7].

3. Результаты и обсуждение

3.1 Граничные условия диффузионной задачи при использовании методики NRAOL

Как отмечалось в разд. 1, в работе [3] для методики NRAOL использовалось граничное условие диффузионной задачи, согласно которому атомы дейтерия вообще не выходят из образца при его облучении дейтронами. Тем самым принимается существование достаточно высокого потенциального барьера для выхода в вакуум из образца ионов дейтерия. Основанием для применения указанного граничного условия в работе [3] были результаты предварительных экспериментов, которые проводились при комнатной температуре на микропорошках оксидов $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ и $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. В порошках сначала были растворены пары тяжелой воды D_2O , а затем с помощью методики NRA получены спектры продуктов ядерной реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$. Они соответствовали образцам с постоянной по глубине концентрацией дейтерия, и в пределах погрешности эксперимента эти спектры не менялись для порошков, которые хранились различное время в вакууме или на воздухе. На основе этих результатов и было сформулировано упомянутое выше граничное условие диффузионной задачи. Из общих соображений можно было полагать, что это условие будет справедливо и в случае более низких температур. При выполнении настоящей работы аналогичный эксперимент был проведен при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$. В нем использовался микропорошок оксида $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$, в котором были растворены пары D_2O . Сначала концентрация дейтерия была измерена при комнатной температуре, затем порошок был нагрет в камере ускорительной установки, и измерения концентрации дейтерия проводились в течение нескольких часов. Результат был такой же, что и при комнатной температуре в работе [3] – содержание дейтерия в порошках оставалось постоянным.

Эти результаты были использованы при формулировке граничных условий диффузионной задачи для методики NRAOL. Эксперименты в настоящей работе проводились на никеле и оксиде $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$. На рис. 1 приведены выборочные спектры продуктов ядерной реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ для этих материалов. Для методики NRAOL легко подобрать параметры эксперимента, при которых форма спектра реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ будет соответствовать образцу с примерно постоянной по глубине концентрацией дейтерия в зоне анализа. Этими условиями являются достаточно высокие значения коэффициента диффузии дейтерия и времени облучения образца, а также выполнение граничного условия диффузионной задачи, о котором говорилось выше. В данной работе было получено несколько десятков спектров для образцов металла и оксида при различных температурах образцов, дозах и временах облучения. Для представления на рис. 1 были выбраны спектры, которые по времени облучения и ожидаемым значениям коэффициентов диффузии заведомо соответствовали условиям, необходимым для получения спектров, характерных для образцов с примерно постоянной по глубине концентрацией дейтерия. Однако из рис. 1 видно, что



спектры реакций для никеля и оксида кардинально различаются. Для металла спектр соответствует ожидаемому, а форма спектра для оксида свидетельствует о примерно нулевом значении концентрации дейтерия вблизи облучаемой поверхности образца и о невыполнении для оксида граничного условия диффузионной задачи, согласно которому поток атомов дейтерия через облучаемую поверхность

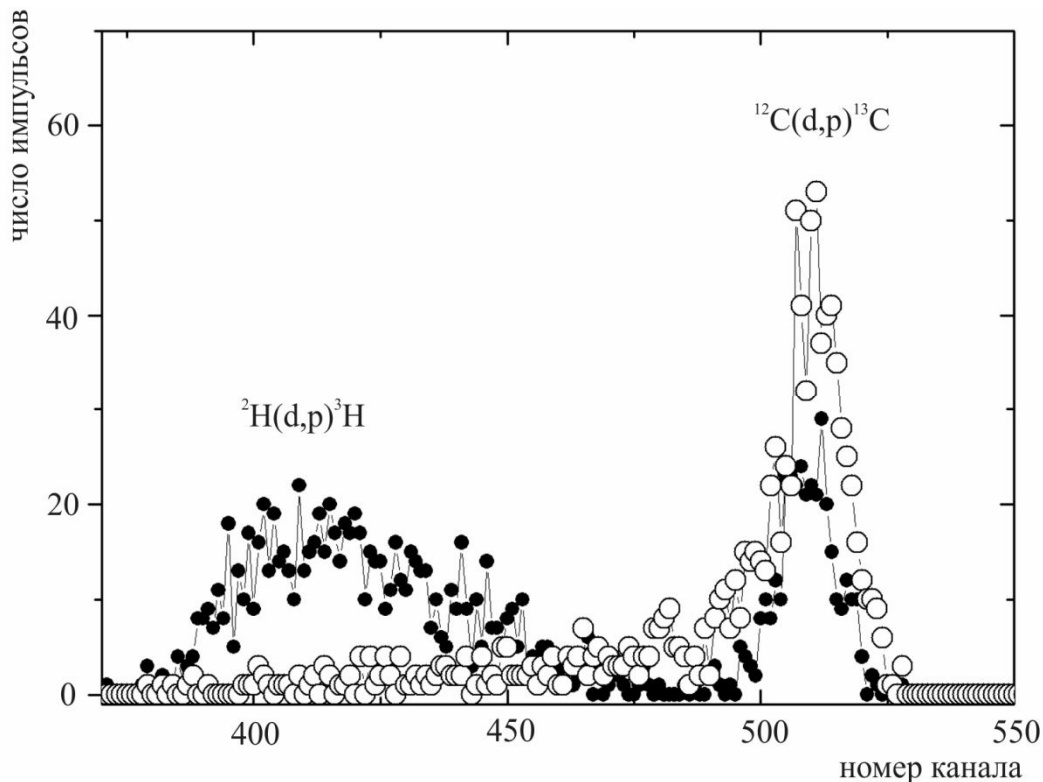


Рис. 1. Спектры продуктов ядерной реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ для образцов никеля (залитые кружки) и плотной керамики оксида $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$ при одинаковой дозе облучения, температуре образцов (276 К) и времени облучения (11300 с)

образца равен нулю. Можно отметить, что этот результат не связан со структурой и температурой образцов оксида, он наблюдался во всем исследованном интервале температур как для плотной керамики, так и для микропорошка. Он также является неожиданным, если принять во внимание представленные выше данные о высоком потенциальном барьере для выхода атомов дейтерия из образцов оксидов, содержащих растворенные пары D_2O .

Физическая природа обнаруженного явления в данной работе не исследовалась. Можно предполагать, что этот эффект связан с нарушением условия зарядовой компенсации при облучении кристаллов оксида дейтронами. Другими словами, атомы дейтерия покидают образец оксида из-за того, что состояние ионного соединения с избыточным зарядом оказывается энергетически невыгодным. В случае же металла (никеля) происходит экранировка заряда имплантированного иона дейтерия свободными электронами, и при достаточно низких температурах имплантированные ионы дейтерия не выходят из образца в вакуум. Так или иначе, полученные здесь результаты показали необходимость модификации граничных условий диффузионной задачи в методике NRAOL. Ниже предлагается общий подход к решению этой задачи, ориентированный на исследование диффузии дейтерия как в металлах, так и в оксидах.

Рассмотрено решение одномерной краевой задачи диффузии для полуограниченного образца с постоянно действующим внутренним источником, расположенным на глубине $x=x_0$.



Дифференциальное уравнение диффузионного процесса с внутренним источником, согласно [10], имеет вид:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} + f(x,t), \quad (0 < x < \infty, t > 0). \quad (1)$$

Здесь $c(x,t)$ – функция распределения для концентрации дейтерия; x – глубина в образце; t – время облучения; функция $f(x,t)$ характеризует работу источника и задается в виде:

$$f(x,t) = w\delta(x - x_0), \quad (2)$$

где $w=I/(Sq_0)$ – поток дейтронов, падающих на образец; I – сила тока пучка дейтронов, падающих на образец; S – площадь поперечного сечения пучка дейтронов; q_0 – заряд дейтрона; $\delta(x-x_0)$ – дельта-функция Дирака.

В начальный момент времени дейтерия в образце не было, следовательно

$$c(x,0)=0. \quad (3)$$

На правой границе для полуограниченного тела принимаем условие

$$c(\infty,t)=0. \quad (4)$$

Вид граничных условий на левой границе определяется материалом образца. Для оксида наилучшему приближению экспериментальных данных соответствуют граничные условия первого рода в виде нулевой концентрации

$$c(0,t)=0; \quad (5)$$

для металла принимаем граничное условие второго рода в виде отсутствия потока ионов дейтерия через поверхность образца

$$\frac{\partial c(0,t)}{\partial x} = 0. \quad (6)$$

Также были рассмотрены обобщающие граничные условия третьего рода

$$\frac{\partial c(0,t)}{\partial x} - hc(0,t) = 0. \quad (7)$$

Здесь h – коэффициент пропорциональности. Из граничного условия третьего рода как частный случай, можно получить граничное условие первого рода (5) при $h \rightarrow \infty$. Аналогично при $h \rightarrow 0$ из (7) получаем граничное условие (6).

Для построения решения краевой задачи применялся метод функций Грина [11]. Сначала определялась функция Грина $G(x,\xi,t-\tau)$ – решение краевой задачи диффузии того же типа, но с мгновенным точечным источником. Затем источник диффузии исходной задачи рассматривался как совокупность мгновенных источников, и решение исходной задачи представлялось в интегральном виде:

$$c(x,t) = \int_0^t \int_0^{\infty} f(\xi,\tau) G(x,\xi,t-\tau) d\xi d\tau. \quad (8)$$



При решении каждой из задач (1)–(5); (1)–(4); (6) и (1)–(4); (7) были использованы следующие представления функции Грина для случая неограниченной прямой ($-\infty < x < +\infty$), найденные в [12]:

– при граничных условиях вида (5)

$$G(x, \xi, t - \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t - \tau)}} \left(\exp\left(-\frac{(x - \xi)^2}{4D(t - \tau)}\right) - \exp\left(-\frac{(x + \xi)^2}{4D(t - \tau)}\right) \right); \quad (9)$$

– при граничных условиях вида (6)

$$G(x, \xi, t - \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t - \tau)}} \left(\exp\left(-\frac{(x - \xi)^2}{4D(t - \tau)}\right) + \exp\left(-\frac{(x + \xi)^2}{4D(t - \tau)}\right) \right); \quad (10)$$

– при граничных условиях вида (7)

$$G(x, \xi, t - \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t - \tau)}} \left(\exp\left(-\frac{(x - \xi)^2}{4D(t - \tau)}\right) + \exp\left(-\frac{(x + \xi)^2}{4D(t - \tau)}\right) \right) - h \exp\left[Dh^2(t - \tau) + h(x + \xi) \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{(x + \xi)}{2\sqrt{D(t - \tau)}} + h\sqrt{D(t - \tau)} \right). \quad (11)$$

Здесь $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y)$; $\operatorname{erf}(y) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^y \exp(-z^2) dz$ – функция ошибок.

После выполнения соответствующих подстановок в интегральное представление решения (8) и интегрирования с учетом фильтрующего свойства дельта-функции, были получены аналитические решения рассматриваемых краевых задач.

Решение краевой задачи (1)–(5) имеет вид:

$$c(x, t) = \frac{w}{2D} \left(\operatorname{sgn}(x_0 - x)(x - x_0) + (x + x_0) + (x - x_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) - (x + x_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \right) + w \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \left(\exp\left(\frac{xx_0}{Dt}\right) - 1 \right) \exp\left(-\frac{(x + x_0)^2}{4Dt}\right), \quad (12)$$

где $\operatorname{sgn}(x_0 - x) = \begin{cases} 1, & x_0 > x \\ -1, & x_0 < x \end{cases}$.

Решение краевой задачи (1)–(4), (6) имеет вид:

$$c(x, t) = \frac{w}{2D} \left(\operatorname{sgn}(x_0 - x)(x - x_0) - (x + x_0) + (x - x_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) + (x + x_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \right) + w \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \left(\exp\left(\frac{xx_0}{Dt}\right) + 1 \right) \exp\left(-\frac{(x + x_0)^2}{4Dt}\right). \quad (13)$$

Решение краевой задачи (1)–(4), (7) имеет вид:



$$\begin{aligned}
 c(x,t) = & \frac{w}{2D} \left(\operatorname{sgn}(x_0 - x)(x - x_0) + (x - x_0) \operatorname{erf} \left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) + \right. \\
 & + \left. \left((x + x_0) + \frac{2}{h} \right) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \right) + w \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \left(\exp \left(\frac{xx_0}{Dt} \right) - 1 \right) \exp \left(-\frac{(x + x_0)^2}{4Dt} \right) - \\
 & - \frac{w}{Dh} \exp(h(Dht + x + x_0)) \operatorname{erfc} \left(\frac{2Dht + x + x_0}{2\sqrt{Dt}} \right).
 \end{aligned} \tag{14}$$

На рис.2 представлены рассчитанные по формулам (12), (13) и (14) зависимости концентрации дейтерия от глубины в образце $c(x)$. Параметры расчетов: сила тока пучка дейтронов $I=462$ нА; радиус пучка дейтронов $R=10^{-3}$ м; заряд дейтрона $q_0=1,6 \times 10^{-19}$ Кл; коэффициент диффузии дейтерия $D=10^{-12}$ м²/с; время облучения $t=500$ с; глубина расположения внутреннего источника $x_0=3,69 \times 10^{-6}$ м; коэффициент пропорциональности $h=10^5$.

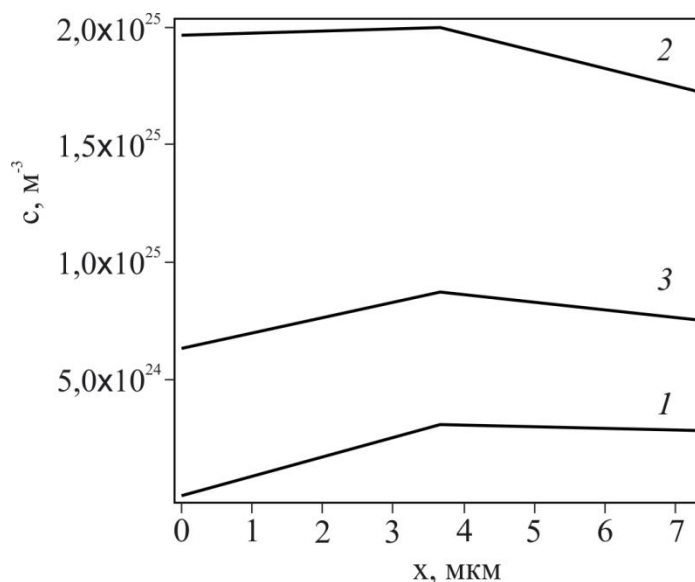


Рис.2. Кривые 1, 2 и 3, соответствующие расчетным формулам (12); (13) и (14)

Разработанный алгоритм является необходимым дополнением к разработанной нами ранее методике NRAOL. Он позволяет провести обработку первичных данных в тех случаях, когда равен нулю поток атомов дейтерия через облучаемую поверхность образца или равна нулю концентрация атомов дейтерия вблизи этой поверхности, а также в промежуточных вариантах. Отметим, что предложенное аналитическое решение содержит экспериментально определяемый в методике NRAOL критерий для корректного выбора граничных условий диффузионной задачи. Им, как видно из рис. 2, является значение концентрации дейтерия вблизи поверхности образца.

3.2 Распределение ионов кислорода в оксидных наночастицах

При математической обработке первичных данных ядерного микроанализа по оксидным нанопорошкам принято, что они имеют состав $M^{16}O_x^{18}O_y$, где $M=Ti$ в случае диоксида титана и $M=Zr_{0,82}Y_{0,18}$ для оксида YSZ10, который содержал 90 мол. % ZrO_2 и 10 мол. % Y_2O_3 . Значение индекса x совокупно определялось присутствием атомов кислорода в кристаллической решетке оксида, а также наличием в нанопорошках адсорбированных и хемосорбированных кислородсодержащих молекул. Значение индекса y было практически обусловлено только составом кристаллической решетки оксида. Это связано с очень низким



содержанием (примерно 0,2%) атомов ^{18}O в природной смеси изотопов кислорода. Полученные в настоящей работе для диоксида титана линейные зависимости кислородного индекса y от удельной поверхности нанопорошка S (см. рис. 3) были аналогичны таковой для оксида алюминия [7]. Как было показано в этой работе, такие зависимости свидетельствуют о сильном кислородном дефиците в поверхностном атомном слое оксидных наночастиц. Таким образом, не исключено, что формирование на поверхности кристаллической решетки оксида дефицитного по кислороду слоя примерно атомной толщины является общей закономерностью оксидных систем.

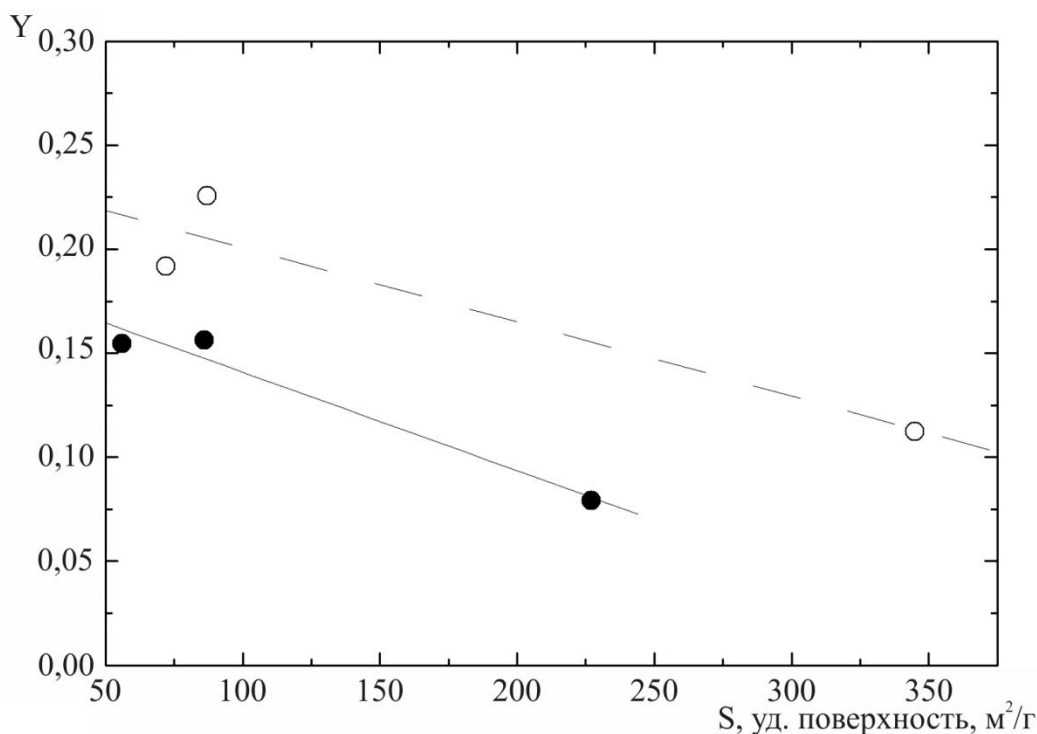


Рис. 3. Зависимости кислородного индекса y от удельной поверхности нанопорошка для диоксида титана $\text{Ti}^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_y$: *открытые* кружки – нанопорошки, синтезированные в атмосфере инертных газов; *залитые* кружки – нанопорошки, синтезированные в атмосфере инертных газов с добавками паров тяжелой воды D_2O

Представленные на рис. 4 данные по $x(S)$ были также аналогичны таковым для оксида алюминия [7], т.е. значение индекса x очень слабо зависело от S . Этот результат также, как и зависимость $y(S)$, свидетельствует о значительном кислородном дефиците в поверхностном атомном слое оксидных наночастиц, поскольку при увеличении удельной поверхности нанопорошка возрастает и количество адсорбированных и/или хемосорбированных кислородсодержащих молекул. Для теории и практических приложений важной является информация о термической стабильности кислородного дефицита в кристаллической решетке наночастиц. Для получения данных по этому вопросу мы с помощью NRA проводили измерения концентрации изотопа ^{16}O в нанопорошках оксида $\text{Zr}_{0,82}\text{Y}_{0,18}^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_y$ при повышенной температуре. В нанопорошках этого оксида закономерности $x(S)$ и $y(S)$ были близки к таковым для диоксида титана: при увеличении примерно в таком же интервале удельной поверхности значение индекса y уменьшалось почти в 2 раза, а значение индекса x очень слабо зависело от S . Нагрев порошка до $400\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме проводился непосредственно во время измерения концентрации изотопа ^{16}O . Такая температура обычно достаточна для удаления адсорбированных молекул воды и других газов и не достаточна для удаления хемосорбированных молекул или термического разложения оксидов. При



изотермической выдержке при 400 °С в течение 70 мин наблюдалось уменьшение кислородного индекса x от значения 1,80 до 1,00, т. е. примерно в 2 раза. На качественном уровне эти данные свидетельствуют о том, что кислородный дефицит в кристаллической решетке наночастиц практически одинаков при температуре синтеза и при комнатной температуре.

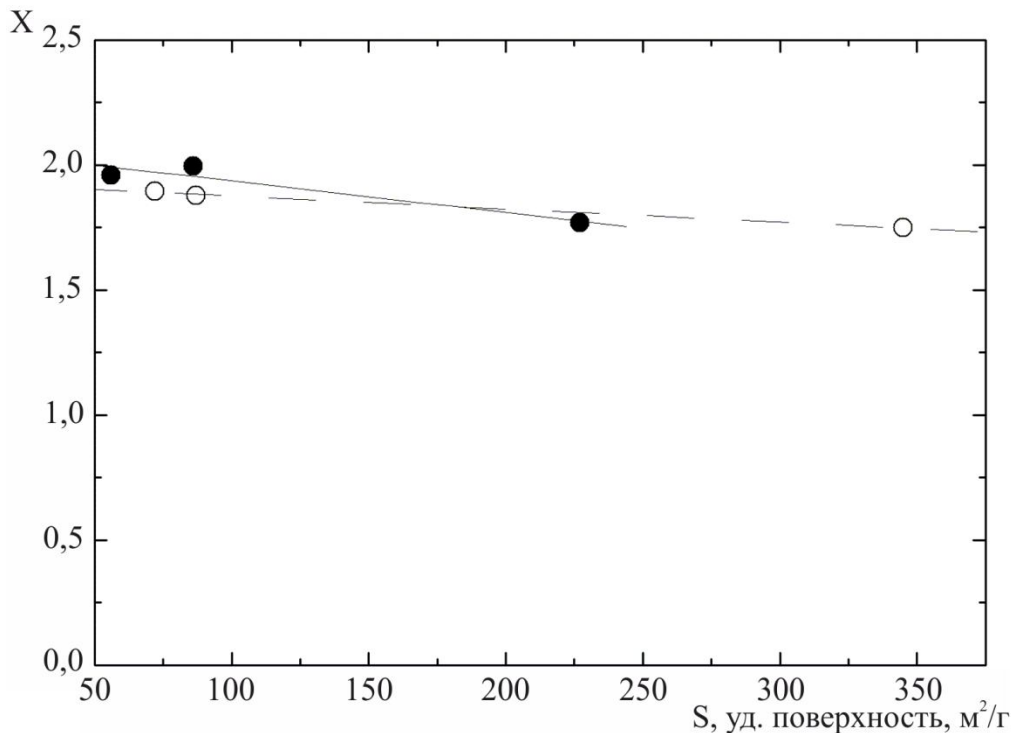


Рис. 4. Зависимости кислородного индекса x от удельной поверхности нанопорошка для диоксида титана $Ti^{16}O_x^{18}O_y$: *открытые* кружки – нанопорошки, синтезированные в атмосфере инертных газов; *залитые* кружки – нанопорошки, синтезированные в атмосфере инертных газов с добавками паров тяжелой воды D_2O

Как отмечалось в разд. 1, в настоящей работе была поставлена задача получения данных о влиянии легирования нанопорошков оксида титана на их поверхностную стехиометрию. Из рис. 3 следует, что уменьшение кислородного индекса y при увеличении удельной поверхности наблюдается как при синтезе нанопорошков в атмосфере инертных газов, так и в атмосфере инертных газов с добавками паров тяжелой воды D_2O . Кроме того, с помощью методики NRA не было обнаружено дейтерия в нанопорошках диоксида титана после их синтеза в атмосфере с добавками тяжелой воды. Таким образом, в работе не удалось обеспечить легирование нанопорошков диоксида титана атомами водорода (дейтерия) и получить информацию о влиянии такого допирования на поверхностную стехиометрию оксидных нанопорошков. В то же время из рис. 3 видно, что использование паров воды привело к уменьшению значений кислородных индексов y . Это связано, по-видимому, с тривиальным обстоятельством: введение молекул $D_2^{16}O$ в атмосферу синтеза привело к уменьшению в ней концентрации атомов ^{18}O , что обусловило уменьшение значения индекса y в нанопорошках.

4. Заключение

1. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование граничных условий диффузионной задачи при измерении коэффициентов диффузии дейтерия в твердых телах с помощью ускорительной методики ядерного микроанализа в режиме реального времени



(NRAOL). Установлено, что для металла (никеля) экспериментальные данные удовлетворительно описываются в модели, предполагающей, что атомы дейтерия не выходят из образца при его облучении дейтронами. Для оксида (скандата лантана) это приближение не соответствует экспериментальным данным. Сформулированы начальные и граничные условия диффузионной задачи для методики NRAOL в произвольном случае, они могут быть использованы при исследовании диффузии дейтерия в металлах, оксидах и других материалах.

2. С помощью методики ядерного микроанализа (NRA) проведено исследование поверхностной стехиометрии в нанопорошках диоксида титана и кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Кислородная подсистема нанопорошков была обогащена изотопом ^{18}O , синтез осуществлялся по технологии лазерного испарения керамической мишени. Установлено, что поверхностный атомный слой кристаллической решетки исследованных нанопорошков характеризуется значительным дефицитом кислорода в сравнении со стехиометрией. Показано, что в случае диоксида циркония, стабилизированного иттрием, кислородный дефицит в кристаллической решетке имеет место как при температуре синтеза, так и при комнатной температуре. Присутствие паров тяжелой по водороду воды в атмосфере при синтезе нанопорошков диоксида титана не приводило к легированию оксида атомами дейтерия.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН №15–17–2–10 при частичной поддержке РФФИ (проекты №13–03–00310, №15–03–06617).

Литература

1. Oxygen Isotope Exchange in Nanocrystal Oxides / Anatoly Fishman, Tatyana Kurennykh, Vladimir Vykhodets, Evgeniya Vykhodets // *Advances in Ceramics-Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing* / edited by Costas Sikalidis. – Rejeka : InTech Open Access publisher, 2011. – P. 139–164. – ISBN 978–953–307–504–4.
2. Deuterium migration in titanium during deuteron irradiation observed by proton spectra of the d(d,p)t reaction / Hiroshi Kudo, Yasuo Kosaku, Yuji Ando, Masayuki Hiraga, Tsutomu Sekine // *Journal of Nuclear Materials*. – 1998. – Vols 258–263, p. 1. – P. 622–627.
3. Deuterium diffusion in proton conductors $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ at room temperature / V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, O. A. Nefedova, V. P. Gorelov, A. Yu. Stroeveva, V. B. Balakireva, E. V. Vykhodets, S. I. Obukhov // *Solid State Ionics*. – 2014. – Vol. 263. – P. 152–156. – DOI: 10.1016/j.ssi.2014.06.003.
4. Kidson G. V. The diffusion of H, D, and T in solid metals // *Diffusion in Solid Metals and Alloys* / edited by H. Mehrer. – Berlin : Landolt-Bornstein, Springer-Verlag, 1990. – ISBN 3–54050–886–4. – Vol. III–26. – P. 504–556.
5. Vökl J., Alefeld G. Hydrogen Diffusion in Metals // *Diffusion in Solids: Recent Developments* / edited by A. S. Nowick, J. J. Burton. – New York : Academic Press, 1975. – P. 231–302. – ISBN 0–12–522660–8.
6. Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models / ed. by Paul Heitjans, Jörg Kärger. – Berlin–Heidelberg : Springer, 2005. – 965 p. – ISBN 3–540–20043–6.
7. Extreme deviations from stoichiometry in alumina nanopowders / V. B. Vykhodets, E. Jarvis, T. E. Kurennykh, A. E. Davletshin, S. I. Obukhov, I. V. Beketov, O. M. Samatov, A. I. Medvedev // *Surface Science*. – 2014. – Vol. 630. – P. 182–186. – DOI: 10.1016/j.susc.2014.08.009.
8. Jarvis E. A. A., Carter E. A. Metallic Character of the $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$ Surface Reconstruction // *J. Phys. Chem. B* – 2001. – Vol. 105, iss 18. – P. 4045–4052. – DOI: 10.1021/jp003587c.



9. Wang X. – G., Chaka A., Scheffer M. Effect of the Environment on α -Al₂O₃ (0001) Surface Structures // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 84. – P. 3650–3653.
10. Crank J. The mathematics of diffusion. – London : Oxford University Press, 1975. – 414 p. – ISBN 0–19–853344–6.
11. Nellis G., Klein S. Heat Transfer. – Cambridge : Cambridge University Press, 2009. – 1107 p. – ISBN 978–0–521–88107–4.
12. Карташов Э. М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М. : Высш. шк., 2001. – 550 с. – ISBN 5–06–004091–7.



STABILITY OF FLEXIBLE SPHERICAL PANELS OF VARIABLE THICKNESS UNDER VARIOUS FIXING CONDITIONS

V. V. Chupin, D. E. Chernogubov*

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 19 Mira st., Ekaterinburg, Russia

*Corresponding author. E-mail: d.e.chernogubov@urfu.ru; address for correspondence: 19, ul. Mira, 620002, Ekaterinburg, Russia; tel.: +7 343 3754533

An algorithm has been developed for studying the stability of elastic thin-shell systems consisting of shells of revolution supported by rings. On the basis of this algorithm, a computer program has been written that allows one to determine the values of critical loads and buckling modes of shells in a wide range of geometrical, physical and power parameters. The stability of spherical panels of variable thickness under different conditions of fixing has been studied.

Keywords: shell, stability, critical load.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.045-057

References

1. Valishvili N.V. *Metody rascheta obolochek vrashcheniya na ETSVM* [Methods for Calculating Shells of Revolution on a Computer]. M., Mashinostroenie Publ., 1976, 278 p. (In Russian).
2. Volmir A.S. *Ustoichivost deformiruemykh sistem* [The Stability of Deformable Systems]. M., Nauka Publ., 1976, 984 p. (In Russian).
3. Godunov S.K. On the numerical solution of boundary value problems for systems of ordinary differential equations. *Uspekhi Matematicheskikh Nauk*, 1961, no. 16, pp. 171–174. (In Russian).
4. Grigolyuk E.I., Shalashilin V.I. *Problemy nelineinogo deformirovaniya* [Problems of Nonlinear Deformation]. M., Nauka Publ., 1988, 231 p. (In Russian).
5. Grigorenko Ya.M. *Izotropnye i anizotropnye sloistye obolochki vrashcheniya peremennoi zhestkosti* [Isotropic and Anisotropic Laminated Shells of Revolution of Variable Rigidity]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1973, 228 p. (In Russian).
6. Grigorenko Ya.M., Kryukov N.N. Solving nonlinear boundary value problems of the statics of flexible laminated shells in the supercritical region. *Soviet Applied Mechanics*, 1983, Vol. 19, iss. 3, pp 217–221.
7. Emelyanov I.G. *Kontaktnye zadachi teorii obolochek* [Contact Problems of the Theory of Shells]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2009, 184 p. (In Russian).
8. Kantorovich L.V., Akilov G.R. *Funktsionalnyi analiz v normirovannykh prostranstvakh* [Functional Analysis in Normed Spaces]. M., Fizmatgiz Publ., 1959, 684 p. (In Russian).
9. Karmishin A.V., Lyaskovets V.A., Myachenkov V.I., Frolov A.N. *Statika i dinamika tonkostennykh obolocheknykh konstruksiy* [Statics and Dynamics of Thin-Walled Shell Structures]. M., Mashinostroenie Publ., 1975, 376 p. (In Russian).
10. Klimanov V.I., Chupin V.V. *Statika i Ustoichivost gibkikh neodnorodnykh obolocheknykh sistem* [Statics and Stability of Flexible Shell Heterogeneous Systems]. Krasnoyarsk, KrasGU Publ., 1986, 182 p. (In Russian).
11. Korovaitsev A.V. An algorithm for studying the state of shallow shells of revolution under axisymmetric large displacements. *Izvestiya vuzov. Mashinostroenie*, 1981, iss. 10, pp. 12–15. (In Russian).
12. Mushtari Kh.M., Galimov K.Z. *Nelineynaya teoriya uprugikh obolochek* [The Nonlinear Theory of Elastic Shells]. Kazan, Tatknigoizdat Publ., 1957, 431 p. (In Russian).
13. Myachenkov V.I., Grigoriev I.V. *Raschet obolocheknykh konstruksiy na EVM* [Calculation of



- Shell Structures on a Computer]. M., Mashinostroenie Publ., 1981, 216 p. (In Russian).
14. Novozhilov V.V. *Osnovy nelineynoy teorii uprugosti* [Fundamentals of Nonlinear Elasticity]. M., Gostekhizdat Publ., 1948, 211 p. (In Russian).
 15. Reissner E. Linear and nonlinear theory of shells. In: *Tonkostennye obolocheknyye konstruksii* [Thin-Walled Shell Structures]. M., Mashinostroenie Publ., 1980, pp. 55–69. (In Russian).
 16. Chupin V.V., Chernogubov D.E. Stability of elastic composite shell structures under axisymmetric loading. In: *Stroitelstvo i obrazovanie* [Civil Engineering and Education]. Ekaterinburg, UrFU, 2011, iss. 14, pp. 29–32. (In Russian).
 17. Shapovalov L.A. Equations of thin elastic shells for asymmetric deformations. *Mechanics of Solids*, 1976, iss. 3, pp. 62–72.



Подана в журнал: 23.06.2015

УДК 539.3

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.045-057

УСТОЙЧИВОСТЬ ГИБКИХ СФЕРИЧЕСКИХ ПАНЕЛЕЙ ПЕРЕМЕННОЙ ТОЛЩИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЗАКРЕПЛЕНИЯ

В. В. Чупин, Д. Е. Черногубов*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия

*Ответственный автор. Электронная почта: d.e.chernogubov@urfu.ru; адрес для переписки: ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия; телефон: +7 (343) 375–45–33

Разработан алгоритм исследования устойчивости упругих тонкостенных оболочечных систем, состоящих из оболочек вращения подкрепленных кольцами. На основе данного алгоритма написана программа для ЭВМ, позволяющая определять величины критических нагрузок и формы потери устойчивости оболочек в широком диапазоне изменения геометрических, физических и силовых параметров. Исследована устойчивость сферических панелей переменной толщины при различных условиях закрепления.

Ключевые слова: оболочка, устойчивость, критическая нагрузка.

1. Введение

Для исследования устойчивости гибких оболочек широко используется статический критерий Эйлера [2, 9]. При этом критическая нагрузка определяется как наименьшая из нагрузок, при которых появляются смежные формы равновесия. Таким образом, приходим к задаче определения собственных значений системы линеаризованных дифференциальных уравнений, которые получаются из нелинейных уравнений при рассмотрении двух близких смежных равновесных состояний и содержат докритические осесимметричные усилия и деформации.

Большинство работ посвящено исследованию гибких составных оболочек вращения в квадратичном приближении (средний изгиб), в которых предложены эффективные алгоритмы для широкого класса задач, основаны на сведении нелинейной краевой задачи к суперпозиции линейных задач Коши [9].

Для решения нелинейных краевых задач теории оболочек широкое распространение в последнее время получил метод линеаризации Ньютона-Канторовича [8], обладающий квадратичной сходимостью. Идея этого метода заключается в линеаризации системы дифференциальных уравнений, условий сопряжения оболочек, граничных условий и в построении итерационного процесса решения нелинейной краевой задачи, для которого задается начальное приближение, и на каждом этапе решается линейная краевая задача.

При исследовании задач о деформировании оболочек в линейной постановке исходная система дифференциальных уравнений сводится к ряду задач Коши, каждая из которых интегрируется одним из численных методов Рунге-Кутты, Кутта-Мерсона, Адамса и другими. Однако вследствие жесткости дифференциальных уравнений теории оболочек возникают проблемы с обеспечением устойчивости вычислительного процесса. Для преодоления указанных трудностей используется получивший широкое распространение метод дискретной ортогонализации С.К. Годунова [3].

К линейным задачам статики несимметрично нагруженных упругих составных оболочек вращения этот подход применен Я.М. Григоренко [5], И.Г. Емельяновым [7].

Высокая эффективность этого метода решения задач среднего изгиба для



осесимметрично нагруженных составных оболочек вращения подтверждена в работах В.И. Мяченкова, А.Н. Фролова и др. [9], Я.М. Григоренко, Н.Н. Крюкова [6].

При исследовании закритических деформаций в задачах среднего изгиба оболочек трудности, возникающие с прохождением особых точек (предельные точки на кривой деформирования), устраняются с помощью введения дополнительных уравнений для вспомогательных параметров и путем смены в окрестности особых точек ведущего параметра на другой, имеющий в окрестности этой точки монотонный характер [1]. Для построения кривой деформирования нагрузка-прогиб в области закритических деформаций применительно к пологой сферической оболочке данный прием использован в работах Я.М. Григоренко, Н.Н. Крюкова [6], А.В. Коровайцева [11].

Развитию метода продолжения по параметру и исследованию им оболочек, круговых арок, посвящена монография Э.И. Григолюка, В.И. Шалашилина [4].

Задача определения критических нагрузок при осесимметричном нагружении приводит к решению однородных линейных краевых задач для отдельных гармоник.

Для составных оболочек вращения при осесимметричном нагружении самое широкое применение в задачах устойчивости находит метод сведения линейной краевой задачи к суперпозиции линейных задач Коши. На основе этого метода В.И. Мяченковым и др. [9, 13] приведены решения для большого количества составных оболочечных конструкций. В них рассмотрены оболочки с кольцами, исследовано влияние начальных прогибов, действие температуры, комбинированного нагружения.

В данной работе используются уравнения сильного изгиба оболочки, т. е. докритические осесимметричные усилия и деформации определяются из решения геометрически нелинейной задачи для оболочки, испытывающей сильный изгиб [12, 14]; прогибы оболочек сравнимы с характерными размерами оболочек, а более строго это означает, что компоненты линейной деформации малы по сравнению с единицей, а на величины углов поворота нормали к срединной поверхности не накладывается никаких ограничений.

Рассмотрение уравнений, описывающих сильный изгиб оболочек, проводится в теоретических работах [12, 15, 17].

При сильном изгибе исходные нелинейные разрешающие уравнения содержат члены с сильной нелинейностью. Для решения этих уравнений используем метод линеаризации Ньютона-Канторовича [8] и используем метод последовательных нагружений для организации шагового процесса и смены ведущего параметра в окрестности особых точек.

Для определения критических нагрузок составных оболочек вращения при сильном осесимметричном изгибе используем метод сведения линейной краевой задачи к суперпозиции линейных задач Коши и метод дискретной ортогонализации С.К. Годунова.

2. Задача исследования устойчивости составной упругой оболочечной системы

Критические нагрузки для составной упругой оболочечной конструкции будем искать на основе статического критерия Эйлера [2]. Это позволяет свести отыскание критической нагрузки к нахождению собственного значения системы линеаризованных дифференциальных уравнений, которые получаются из нелинейных уравнений при рассмотрении двух смежных равновесных состояний.

Предположим, что тонкостенная конструкция, составленная из оболочек вращения на $(m-1)$ этапе нагружения, находится в устойчивом осесимметричном состоянии и при добавлении малой нагрузки в процессе m -го этапа нагружения стремится перейти в смежное неосесимметричное состояние равновесия.

Напряженно-деформированное состояние, предшествующее моменту потери устойчивости для конструкции, составленной из оболочек вращения, испытывающей сильный изгиб, определяется с помощью алгоритмов, изложенных в работах [10, 13].

Обозначим величины, характеризующие осесимметричное напряженно-



деформированное состояние гибкой оболочки после (m-1) этапа нагружения, следующим образом: $N_i^0, Q_s^0, M_i^0, u^0, w^0, \varphi^0, r, \dots$, где N_i^0 – нормальные усилия; Q_s^0 – поперечное усилие; M_i^0 – изгибающие моменты; u^0 – касательные перемещения; w^0 – нормальные перемещения; φ^0 – угол, образованный нормалью к координатной поверхности и осью вращения; r – радиус параллельного круга; 0 – указывает на осесимметричное состояние; $i = s, \theta$.

За счет малых неосесимметричных добавок $N_i, Q_s, M_i, u, v, w, \dots$ возможен переход от осесимметричного к неосесимметричному деформированному состоянию, для которого искомые величины представим в виде сумм:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_x &= N_x^0 + N_x; & \tilde{N}_z &= N_z^0 + N_z; & \tilde{S} &= \hat{S}^0 + \hat{S}; \\ \tilde{M}_s &= M_s^0 + M_s; & \tilde{u}_x &= u_x^0 + u_x; & \tilde{u}_z &= u_z^0 + u_z; \\ \tilde{v} &= v^0 + v; & \tilde{r} &= r + u_x; & \tilde{z} &= z^0 + u_z; \\ \tilde{\varphi} &= \varphi + \theta_s, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\hat{S}^0 = v^0 = 0$, так как (m-1) состояние равновесия является осесимметричным.

Полагая, что неосесимметричное деформированное состояние мало отличается по своей геометрии от смежного осесимметричного равновесного состояния, можно принять коэффициенты Ляме равными $\tilde{A}_s = 1, \tilde{A}_\theta = \tilde{r}$.

Уравнения равновесия запишем в декартовой системе координат в виде [10]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{N}_x}{\partial \tilde{s}} &= -\frac{\cos \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} \tilde{N}_x + \left(\frac{\cos^2 \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} + \frac{\sin \tilde{\varphi}}{\tilde{R}_\theta} \right) \tilde{N}_\theta - \frac{\cos \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \theta} - \frac{\sin \tilde{\varphi}}{\tilde{r}^2} \frac{\partial^2 \tilde{M}_\theta}{\partial \theta^2} - \tilde{q}_x; \\ \frac{\partial \tilde{N}_z}{\partial \tilde{s}} &= -\frac{\cos \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} \tilde{N}_z - \frac{\sin \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \theta} + \frac{\cos \tilde{\varphi}}{\tilde{r}^2} \frac{\partial^2 \tilde{M}_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{\tilde{r}^2} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \theta} + \cos \tilde{\varphi} \left(\frac{\sin \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} - \frac{1}{\tilde{R}_\theta} \right) \tilde{N}_x - \tilde{q}_z; \\ \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{s}} &= -\frac{2 \cos \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} \tilde{S} - \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{N}_\theta}{\partial \theta} - \frac{\sin \tilde{\varphi}}{\tilde{r}^2} \frac{\partial \tilde{M}_\theta}{\partial \theta}; \\ \frac{\partial \tilde{M}_s}{\partial \tilde{s}} &= -\frac{\cos \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} (\tilde{M}_s - \tilde{M}_\theta) - \frac{2}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \theta} + \sin \tilde{\varphi} \tilde{N}_x - \cos \tilde{\varphi} \tilde{N}_z - \tilde{m}_s. \end{aligned} \quad (2)$$

Вычитая из уравнений (2) уравнения равновесия осесимметричного устойчивого состояния, получим для неосесимметричных составляющих дополнительные уравнения равновесия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_x}{\partial s} &= -\frac{\cos \varphi}{r} N_x + \frac{1}{r} N_\theta - \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial \hat{S}}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r^2} \frac{\partial^2 M_\theta}{\partial \theta^2} + \left[\frac{\sin \varphi}{r} N_x^0 \theta_s + \sin \varphi N_\theta^0 \bar{\chi}_\theta^{k \neq 0} \right]; \\ \frac{\partial N_z}{\partial s} &= -\frac{\cos \varphi}{r} N_z - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial \hat{S}}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r^2} \frac{\partial^2 M_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial H}{\partial \theta} + \left[\frac{\sin \varphi}{r} N_z^0 \theta_s - \cos \varphi N_\theta^0 \bar{\chi}_\theta^{k \neq 0} \right]; \\ \frac{\partial \hat{S}}{\partial s} &= -\frac{2 \cos \varphi}{r} \hat{S} - \frac{1}{r} \frac{\partial N_\theta}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r^2} \frac{\partial M_\theta}{\partial \theta}; \\ \frac{\partial M_s}{\partial s} &= -\frac{\cos \varphi}{r} (M_s - M_\theta) - \frac{2}{r} \frac{\partial H}{\partial \theta} + \sin \varphi N_x - \cos \varphi N_z + \left[\frac{\sin \varphi}{r} (M_s^0 - M_\theta^0) \theta_s + \sin \varphi N_x^0 \theta_s - \cos \varphi N_z^0 \theta_s \right], \end{aligned} \quad (3)$$



$$\text{где } \bar{\chi}_\theta^{k \neq 0} = \begin{cases} 0, & \text{при } k = 0 \\ \bar{\chi}_\theta \equiv \frac{1}{\bar{R}_\theta} - \frac{\sin \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} = \chi_\theta - \frac{\cos \tilde{\varphi}}{\tilde{r}} \tilde{\theta}_s, & \text{при } k \neq 0 \end{cases} ;$$

χ_θ – изменение кривизны при переходе к несимметричному состоянию; θ_s – угол поворота нормали.

Уравнения записаны для деформированного состояния оболочек и содержат докритические осесимметричные усилия $N_x^0, N_z^0, M_s^0, M_\theta^0$ (знак тильды для этих величин и для $\varphi, r, R_s, R_\theta$ опущен). Докритическое изменение геометрии оболочки учитывается в них за счет использования геометрии деформированной поверхности.

Дополнительные уравнения равновесия (3) в гауссовой системе координат, связанной с оболочкой, имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_s}{\partial s} &= -\frac{\cos \varphi}{r} (N_s - N_\theta) - \frac{1}{R_s} \bar{Q}_s - \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \theta} + \frac{2 \sin \varphi}{r^2} \frac{\partial H}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{r} N_s^0 \theta_s ; \\ \frac{\partial \bar{Q}_s}{\partial s} &= -\frac{\cos \varphi}{r} \bar{Q}_s + \frac{N_s}{R_s} + \frac{N_\theta}{R_\theta} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 M_\theta}{\partial \theta^2} - \frac{2 \cos \varphi}{r^2} \frac{\partial H}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{r} Q_s^0 \theta_s + N_\theta^0 \bar{\chi}_\theta^{k \neq 0} ; \\ \frac{\partial \bar{S}}{\partial s} &= -\frac{2 \cos \varphi}{r} \bar{S} - \frac{1}{r} \frac{\partial N_\theta}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r^2} \frac{\partial M_\theta}{\partial \theta} ; \\ \frac{\partial M_s}{\partial s} &= -\frac{\cos \varphi}{r} (M_s - M_\theta) - \frac{2}{r} \frac{\partial H}{\partial \theta} + \bar{Q}_s + N_s^0 \theta_s + \frac{\sin \varphi}{r} (M_s^0 - M_\theta^0) \theta_s . \end{aligned} \quad (4)$$

Запишем геометрические соотношения для дополнительных перемещений и деформаций в декартовой системе координат [10]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_x}{\partial s} &= \cos \varphi \varepsilon_s - \sin \varphi \theta_s ; \\ \frac{\partial u_z}{\partial s} &= \sin \varphi \varepsilon_s + \cos \varphi \theta_s ; \\ \frac{\partial v}{\partial s} &= \varepsilon_{s\theta} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\cos \varphi u_x + \sin \varphi u_z) + \frac{\cos \varphi}{r} v ; \\ \frac{\partial \theta_s}{\partial s} &= \chi_s . \end{aligned} \quad (5)$$

Эти соотношения, записанные в гауссовой системе координат, принимают форму

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial s} &= \varepsilon_s - \frac{w}{R_s} ; \\ \frac{\partial w}{\partial s} &= \frac{u}{R_s} - \theta_s ; \\ \frac{\partial v}{\partial s} &= \varepsilon_{s\theta} - \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r} v ; \\ \frac{\partial \theta_s}{\partial s} &= \chi_s . \end{aligned} \quad (6)$$

Дополнительные деформации через дополнительные усилия для смежного напряженного состояния получим, вычитая соотношения упругости осесимметричного состояния из соотношений неосесимметричного (коэффициенты d_{ij} приведены в [5]):

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= d_{11} N_{s\Delta} + d_{12} M_s + d_{13} \varepsilon_\theta + d_{14} \chi_\theta ; \\ \varepsilon_{s\theta} &= d_{21} \bar{S} + d_{22} \hat{\chi}_{s\theta} ; \\ \chi_s &= d_{31} N_{s\Delta} + d_{32} M_s + d_{33} \varepsilon_\theta + d_{34} \chi_\theta ; \\ N_\theta &= d_{41} N_{s\Delta} + d_{42} M_s + d_{43} \varepsilon_\theta + d_{44} \chi_\theta ; \\ M_\theta &= d_{51} N_{s\Delta} + d_{52} M_s + d_{53} \varepsilon_\theta + d_{54} \chi_\theta ; \\ H &= d_{61} \bar{S} + d_{62} \hat{\chi}_{s\theta} , \end{aligned} \quad (7)$$



где

$$\begin{aligned} N_{s\Delta} &= N_s - Q_s^0 \theta_s; & Q_s^0 &= \sin \varphi N_x^0 - \cos \varphi N_z^0; \\ \varepsilon_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u_x}{r} = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} + u \cos \varphi + w \sin \varphi \right); \\ \hat{\chi}_{s\theta} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta_s}{\partial \theta} = -\frac{\sin \varphi}{r^2} u + \frac{\cos \varphi}{r^2} w + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta_s}{\partial \theta}; \end{aligned}$$

$$\chi_\theta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (u_x \sin \varphi - u_z \cos \varphi) + \frac{\sin \varphi}{r^2} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r} \theta_s = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \varphi}{r^2} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r} \theta_s.$$

Здесь $\varepsilon_s, \varepsilon_\theta$ – изменение линейной деформации, а χ_s, χ_θ – изменение кривизны при переходе оболочки в неосесимметричное состояние.

Разложим переменные в ряды Фурье по окружной координате θ :

$$\begin{aligned} \{N_s, Q_s, N_x, N_z, M_s, u, w, u_x, u_z, \theta_s\} &= \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \{N_s^k, Q_s^k, N_x^k, N_z^k, M_s^k, u^k, w^k, u_x^k, u_z^k, \theta_s^k\} \cos k\theta, \\ \{\hat{S}, v\} &= \sum_{k=0}^{\infty} \{\hat{S}^k, v^k\} \sin k\theta, \end{aligned} \tag{8}$$

где k – номер гармоники в ряде Фурье.

Разрешающую систему в декартовой системе координат для упругих оболочек образуем, объединив уравнения равновесия (3) и геометрические уравнения (5). Подставляя в нее разложения (8) получим независимые системы уравнений для каждого номера гармоники. Опуская индексы у членов разложения, запишем систему восьми обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка для k -ой гармоники:

$$\begin{aligned} \frac{dN_x}{dt} &= \gamma(t) \left\{ -\frac{\cos \varphi}{r} N_x + \frac{1}{r} N_\theta - \frac{k \cos \varphi}{r} \hat{S} + \frac{k^2 \sin \varphi}{r^2} M_\theta + \left[\frac{\sin \varphi}{r} N_x^0 \theta_s + \sin \varphi N_x^0 \bar{\chi}_\theta^{k \neq 0} \right] \right\}; \\ \frac{dN_z}{dt} &= \gamma(t) \left\{ -\frac{\cos \varphi}{r} N_z - \frac{k \sin \varphi}{r} \hat{S} - \frac{k^2 \cos \varphi}{r^2} M_\theta + \frac{2k}{r^2} H + \left[\frac{\sin \varphi}{r} N_z^0 \theta_s - \cos \varphi N_z^0 \bar{\chi}_\theta^{k \neq 0} \right] \right\}; \\ \frac{d\hat{S}}{dt} &= \gamma(t) \left\{ \frac{k}{r} N_\theta - \frac{2 \cos \varphi}{r} \hat{S} + \frac{k \sin \varphi}{r^2} M_\theta \right\}; \\ \frac{dM_s}{dt} &= \gamma(t) \left\{ -\frac{\cos \varphi}{r} (M_s - M_\theta) - \frac{2k}{r} H + \sin \varphi N_x - \cos \varphi N_z + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\sin \varphi}{r} (M_s^0 - M_\theta^0) \theta_s + \cos \varphi N_x^0 \theta_s + \sin \varphi N_z^0 \theta_s \right] \right\}; \\ \frac{du_x}{dt} &= \gamma(t) [\cos \varphi \varepsilon_s - \sin \varphi \theta_s]; \\ \frac{du_z}{dt} &= \gamma(t) [\sin \varphi \varepsilon_s + \cos \varphi \theta_s]; \\ \frac{dv}{dt} &= \gamma(t) \left[\varepsilon_{s\theta} + \frac{k}{r} (\cos \varphi u_x + \sin \varphi u_z) + \frac{\cos \varphi}{r} v \right]; \\ \frac{d\theta_s}{dt} &= \gamma(t) \chi_s, \end{aligned} \tag{9}$$



где

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \frac{ds}{dt} = \sqrt{\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}; \\ \varepsilon_\theta &= \frac{k}{r} v + \frac{u_x}{r} v, \quad \hat{\chi}_{s\theta} = \frac{k}{r^2} u_z - \frac{k}{r} \theta_s; \\ \chi_\theta &= -\frac{k^2}{r^2} (\sin \varphi u_x - \cos \varphi u_z) + \frac{k \sin \varphi}{r^2} v + \frac{\cos \varphi}{r^2} \theta_s; \end{aligned} \quad (10)$$

t – параметр, который позволяет более удобно задавать форму меридиана оболочки вращения.

Используя соотношения упругости в форме (7) и выражения (10), приведем (9) к следующей разрешающей системе обыкновенных однородных дифференциальных уравнений восьмого порядка в декартовой системе координат в замкнутой форме:

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = \gamma(t)[A_0(t) + A_1^m(\bar{N}^0, t)]\bar{N}, \quad (11)$$

где $\bar{N} = \{N_x, N_z, \hat{S}, M_s, u_x, u_z, v, \theta_s\}$; \bar{N}^0 – вектор-функция, соответствующая докритическому состоянию; A_0, A_1 – квадратные матрицы восьмого порядка [10].

Систему разрешающих однородных уравнений в гауссовой системе координат для упругих оболочек образуем, объединив уравнения равновесия (4) и геометрические соотношения (6). С учетом разложений (8) она распадается на независимые системы уравнений для каждого номера гармоники. Запишем для k -й гармоники систему восьми обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dN_s}{ds} &= -\frac{\cos \varphi}{r} (N_s - N_\theta) - \frac{1}{R_s} \hat{Q}_s - \frac{k}{r} \hat{S} + \frac{2k \sin \varphi}{r^2} H + \frac{\sin \varphi}{r} N_s^0 \theta_s; \\ \frac{d\hat{Q}_s}{ds} &= -\frac{\cos \varphi}{r} \hat{Q}_s + \frac{N_s}{R_s} + \frac{N_\theta}{R_\theta} - \frac{k^2}{r^2} M_\theta - \frac{2k \cos \varphi}{r^2} H + \frac{\sin \varphi}{r} Q_s^0 \theta_s + N_\theta^0 \bar{\chi}_\theta^{k \neq 0}; \\ \frac{d\hat{S}}{ds} &= -\frac{2 \cos \varphi}{r} \hat{S} + \frac{k}{r} N_\theta + \frac{k \sin \varphi}{r^2} M_\theta; \\ \frac{dM_s}{ds} &= -\frac{\cos \varphi}{r} (M_s - M_\theta) - \frac{2}{r} \frac{\partial H}{\partial \theta} + \hat{Q}_s + N_s^0 \theta_s + \frac{\sin \varphi}{r} (M_s^0 - M_\theta^0) \theta_s; \\ \frac{du}{ds} &= \varepsilon_s - \frac{w}{R_s}; \\ \frac{dw}{ds} &= \frac{u}{R_s} - \theta_s^m; \\ \frac{dv}{ds} &= \varepsilon_{s\theta} + \frac{k}{r} u + \frac{\cos \varphi}{r} v; \\ \frac{d\theta_s}{ds} &= \chi_s. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь индексы у членов разложения опущены.

Дополняя (12) физическими соотношениями (7), условиями сопряжения оболочек и однородными граничными условиями, получим линейную однородную краевую задачу по определению величины критических осесимметричных нагрузок, действующих на



составную оболочечную конструкцию. Докритическое изменение геометрии оболочек учитывается в результате записи уравнений (11), (12) для геометрии докритического деформированного осесимметричного состояния оболочки.

Однородные линейные краевые задачи по определению критических нагрузок для составных оболочечных конструкций, полученные выше, решаются на основе алгоритма, изложенного в работе [10].

Признаком выпучивания оболочки по k -й гармонике является достижение такого уровня нагрузки, при котором решение однородной линейной краевой задачи отличается от тривиального (нулевого). За критическую нагрузку принимается минимальная из нагрузок, найденных для каждого номера гармоники.

Представим общее решение линейной однородной задачи (11) для любой k -й гармоники в форме

$$\bar{N}(t) = \sum_{i=1}^4 C_i \bar{N}_i(t), \quad (13)$$

где $\bar{N}_i(t)$ – общие решения однородной линейной задачи.

Однородные граничные условия на правом крае имеют вид:

$$B_2 \bar{N} = 0 \text{ при } t = t_N, \quad (14)$$

где B_2 – матрица порядка 4×8 ; \bar{N} – вектор-столбец 8-го порядка.

Подставляя общее решение (13) в граничные условия (14), получим однородную систему линейных уравнений для определения постоянных C_j .

$$\sum_{j=1}^4 a_{ij} C_j = 0, \quad (i = 1, 2, 3, 4). \quad (15)$$

Существование нетривиального решения задачи связано с наличием ненулевого решения системы (15), которое возможно при равенстве нулю ее определителя.

Таким образом, уравнение устойчивости по определению критической нагрузки для k -й гармоники имеет вид:

$$\left| a_{ij}^{(k)} \right| = 0. \quad (16)$$

Записать уравнение (16) в явном виде не представляется возможным.

Введем безразмерный параметр η , характеризующий уровень обобщенной нагрузки P :

$$\eta = \frac{P}{P_0},$$

где P_0 – некоторое постоянное значение нагрузки.

Вычисляя значение определителя (16) с некоторого начального значения параметра η_0 с шагом $\Delta\eta$, находим для каждого номера гармоники критическое значение параметра $\eta_{кр}$, при котором определитель обращается в ноль. По наименьшему из всех найденных критических значений – критическую нагрузку. Для установленной критической нагрузки и номера гармоники можно определить форму потери устойчивости [13], которая может быть использована при проектировании оболочечной конструкции.

По изложенному выше алгоритму была составлена программа по отысканию величин критических осесимметричных нагрузок и форм выпучивания для составных оболочечных конструкций при сильном изгибе.



3. Исследование устойчивости гибких сферических панелей

Рассмотрим устойчивость сферической панели, нагруженной внешним давлением q (рис. 1). Панель имеет радиус кривизны $R = 516,5$ мм, радиус контура $r = 100$ мм, постоянную толщину в полюсе $h_0 = 1$ мм, модуль упругости материала $E = 200$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,3$. Толщина оболочки вдоль образующей изменяется по линейному закону, и на внешнем крае h_1 изменяется в пределах: от 0,7 мм до 1,3 мм. Точность решения задачи $\epsilon = 0,0001$.

На рис. 2 приведены величины критической нагрузки в зависимости от толщины оболочки на внешнем крае h_1 и условий закрепления: 1 – защемление; 2 – шарнирно-неподвижное закрепление; 3 – шарнирно-подвижное закрепление; 4 – шарнирно-подвижное закрепление с опорным кольцом (размеры поперечного сечения 4×4 мм). В таблице представлены численные значения критических нагрузок $q_{кр}$ и количество волн по окружности при потере устойчивости n .

Из зависимостей следует, что при увеличении толщины контура оболочки величина критической нагрузки увеличивается, а при увеличении податливости опор снижается.

Формы потери устойчивости оболочки постоянной толщины ($h = 1$ мм) показаны на рис. 3 и представляют собой изменение относительного прогиба $\bar{w} = w/w_{max}$ вдоль образующей оболочки.

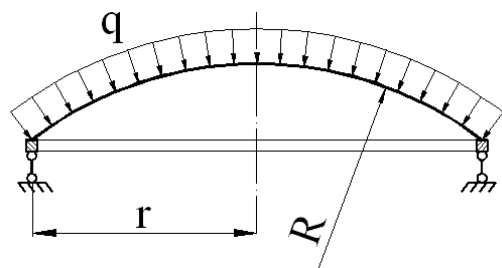


Рис. 1. Схема оболочки

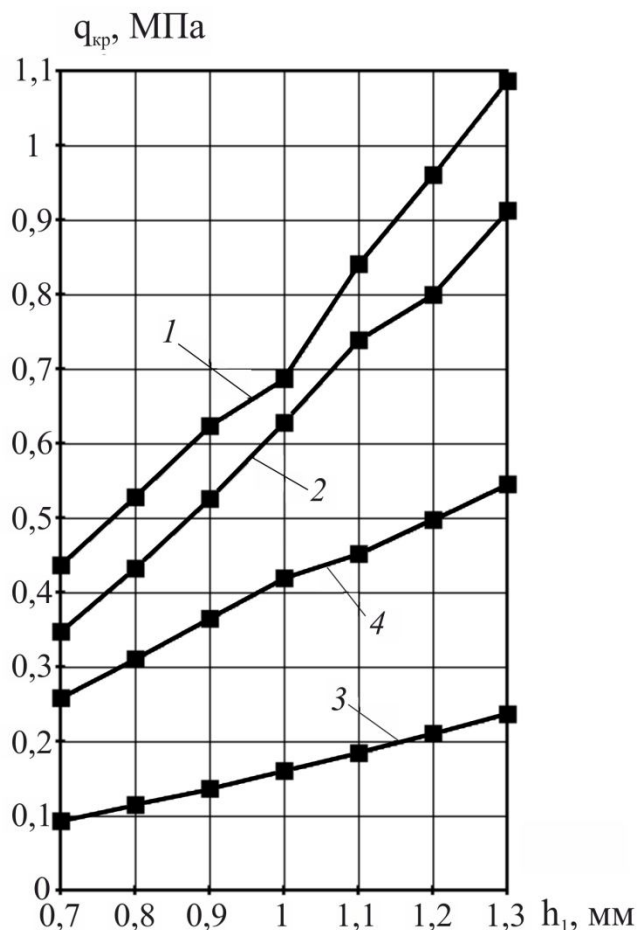


Рис. 2. Зависимость критической нагрузки от толщины на внешнем крае



Численные значения критических нагрузок
и количество волн по окружности при потере устойчивости

h_1 , мм	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
Оболочка с защемленным краем							
n	5	5	5	4	5	5	5
$q_{кр}$, МПа	0,438	0,528	0,625	0,688	0,841	0,960	1,087
Шарнирно-неподвижное закрепление							
n	6	6	6	6	6	5	5
$q_{кр}$, МПа	0,348	0,432	0,525	0,627	0,738	0,801	0,913
Шарнирно-подвижное закрепление							
n	3	3	3	3	3	3	3
$q_{кр}$, МПа	0,0933	0,114	0,137	0,160	0,185	0,210	0,236
Шарнирно-подвижное закрепление с опорным кольцом 4×4 мм							
n	4	4	4	4	3	3	3
$q_{кр}$, МПа	0,259	0,311	0,364	0,419	0,451	0,498	0,545

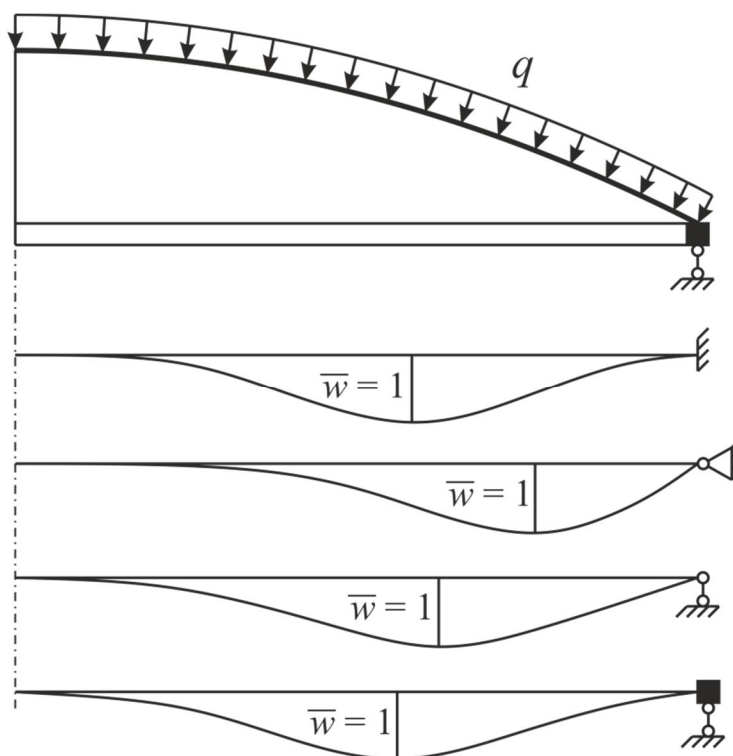


Рис. 3. Формы потери устойчивости

На рис. 4 представлены кривые деформирования защемленной по контуру оболочки в координатах давление q – прогиб полюса w_0 : 1 – постоянной толщины $h_0 = 1$ мм [16]; 2 – переменной толщины, изменяющейся по линейному закону вдоль образующей; 3 – переменной толщины, изменяющейся вдоль образующей по закону квадратной параболы

$h(s) = h_0 + (h_1 - h_0) \cdot \left(\frac{s - s_0}{s_1 - s_0} \right)^2$; 4 – переменной толщины, изменяющейся вдоль образующей

по экспоненциальному закону $h(s) = h_0 \left(\frac{h_1}{h_0} \right)^{\left(\frac{s - s_0}{s_1 - s_0} \right)^2}$. Толщина оболочки на контуре $h_1 = 3$ мм.

Оболочка постоянной толщины (кривая 1) теряет устойчивость до первой предельной



точки с образованием четырех волн по окружности при давлении $q_{кр}^{(4)} = 0,688$ МПа. Оболочки переменной толщины выворачиваются осесимметрично без перехода на неосесимметричные формы равновесия (кривые 2, 3 и 4).

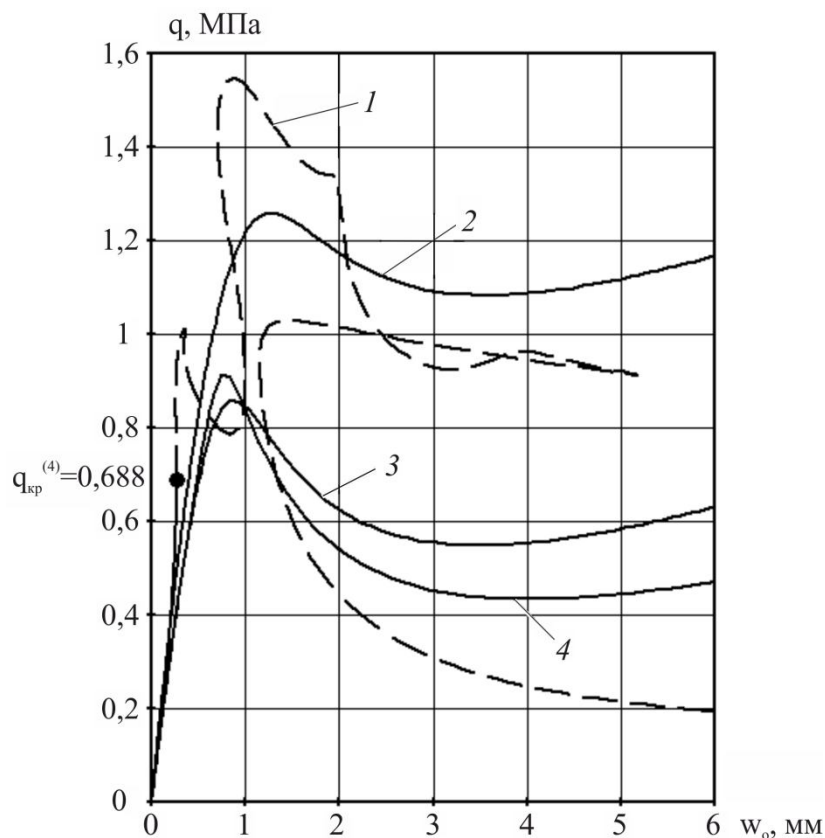


Рис. 4. Кривые деформирования оболочки

Таким образом, использованный подход позволяет исследовать устойчивость составных оболочечных систем с хорошей степенью точности.

Литература

1. Валишвили Н. В. Методы расчета оболочек вращения на ЭЦВМ. – М. : Машиностроение, 1976. – 278 с.
2. Вольмир А. С. Устойчивость деформируемых систем. – М. : Наука, 1976. – 984 с.
3. Годунов С. К. О численном решении краевых задач для систем обыкновенных линейных дифференциальных уравнений // Успехи математических наук. – 1961. – Т. 16, вып. 3. – С. 171–174.
4. Григолюк Э. И., Шалашин В. И. Проблемы нелинейного деформирования. – М. : Наука, 1988. – 231 с.
5. Григоренко Я. М. Изотропные и анизотропные слоистые оболочки вращения переменной жесткости. – Киев : Наукова думка, 1973. – 228 с.
6. Grigorenko Ya. M., Kryukov N. N. Solving nonlinear boundary-value problems of the statics of flexible laminated shells in the supercritical region // Soviet Applied Mechanics. – 1983. – Vol. 19, iss. 3. – P. 217–221.
7. Емельянов И. Г. Контактные задачи теории оболочек. – Екатеринбург : УрО РАН, 2009. – 184 с.
8. Канторович Л. В., Акилов Г. Р. Функциональный анализ в нормированных пространствах. М. : Физматгиз, 1959. – 684 с.



9. Статика и динамика тонкостенных оболочечных конструкций / А. В. Кармишин, В. А. Лясковец, В. И. Мяченков, А. Н. Фролов. – М. : Машиностроение, 1975. – 376 с.
10. Климанов В. И., Чупин В. В. Статика и устойчивость гибких неоднородных оболочечных систем. – Красноярск : КрасГУ, 1986. – 182 с.
11. Коровайцев А. В. Об одном алгоритме исследования состояния непологих оболочек вращения при больших осесимметричных перемещениях // Изв. вузов. Машиностроение. – 1981. – № 10. – С.12–15.
12. Муштари Х. М., Галимов К. З. Нелинейная теория упругих оболочек. – Казань : Таткнигоиздат, 1957. – 431 с.
13. Мяченков В. И., Григорьев И. В. Расчет оболочечных конструкций на ЭВМ. Справочник. – М. : Машиностроение, 1981. – 216 с.
14. Новожилов В. В. Основы нелинейной теории упругости. – М. : Гостехиздат, 1948. – 211 с.
15. Рейсснер Е. Линейная и нелинейная теория оболочек // Тонкостенные оболочечные конструкции. – М. : Машиностроение, 1980. – С. 55–69.
16. Чупин В. В., Черногубов Д. Е. Устойчивость упругих составных оболочечных конструкций при осесимметричном нагружении // Строительство и образование: сборник научных трудов. – Екатеринбург : УрФУ, 2011. – Вып 14. – С. 29–32.
17. Shapovalov L. A. Equations of thin elastic shells for non-symmetric deformations // Mechanics of Solids. – 1976. – Iss. 3 – P. 62–72.



PECULIARITIES OF THE STRUCTURE OF WELDED ALUMINUM ALLOY JOINTS

N. B. Pugacheva*, N. S. Michurov, E. B. Trushina

Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: nat@imach.uran.ru; address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3753591; fax: +7 343 3745330.

The paper presents results of studying the structure, distribution of chemical elements and microhardness values across the width of welded joints of AMg6 aluminum alloy sheets after pulsed arc welding and 01420 ones after laser welding. Results of studying the variation in the values of the contact elastic modulus through the welded joint of the AMg6 alloy and the strength of the 01420 alloy joint are discussed, as well as results of studying the granular structure of the alloys by the EBSD method.

Keywords: aluminum alloy, welding, electric arc, laser, weld, heat-affected zone, microstructure, intermetallic, microhardness.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.058-071

References

1. Kolachev B.A., Yelagin V.I., Livanov V.A. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal Science and Heat Treatment of Metals]. M, MISIS Publ., 2001, 416 p. (In Russian).
2. *Mashinostroenie. Entsiklopediya. T. II-3: Tsvetnye metally i splavy. Kompozitsionnye metallicheskie materialy* [Fridlyander I.N., ed. Mechanical Engineering. Vol. II-3: Nonferrous Metals and Alloys. Composite Metal Materials]. M, Mashinostroenie Publ., 2001, 880 p. (In Russian).
3. Fridlyander I.N. Modern Aluminum and Magnesium Alloys and Composite Materials Based on Them. *Metal Science and Heat Treatment*, 2002, vol. 44, iss 7, pp. 292–296. DOI: 10.1023/A: 1021255804324.
4. Hatch J.E., ed. *Aluminium. Properties and Physical Metallurgy*. Ohio, American Society for Metals, 1984.
5. Turkin V.D., Rumyantsev M.V. *Struktura i svoistva tsvetnykh metallov i splavov* [Structure and Properties of Nonferrous Metals and Alloys], M., Metallurgizdat, 1947, 440 p. (In Russian).
6. Dorokhina L.N., Tauzhnyanskaya Z.A. Legkie tsvetnye metally i splavy. Spravochnik. T. 2 [Light Nonferrous Metals and Alloys. Reference book. Vol. 2]. M., FGUP TSNIIEltsvetmet, 2001, 480 p. (In Russian).
7. Orishich A.M., Cherepanov A.N., Shapeev V.P., Pugacheva N.B. *Nanomodifitsirovanie svarnykh soedineniy pri lazernoi svarke metallov i splavov* [Nanomodification of welded joints in Laser Welding of Metals and Alloys]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2014, 252 p. (In Russian).
8. Saraev Yu.N., Golikov N.I., Dmitriev V.V., Sannikov I.I., Bezborodov V.P., Grigorieva A.A. Studying the effect of adaptive pulsed arc welding on the mechanical properties and residual stresses of 09G2S steel welded joints. *Obrabotka metallov*, 2013, no. 3 (60), pp. 19–24. (In Russian).
9. Amit Kumar Barik. Joining of dissimilar materials using Nd: YAG laser welding. *A Thesis of Bachelor of Technology (Mechanical Engineering)*, Rourkela, India, National Institute of Technology, 2010, 48 p.
10. Buddery A., Dargusch M., StJohn D., Drennan J., Nabulsi S. Laser Welding of Titanium and its Alloys for Medical Applications: Current Knowledge and Future Direction. *Materials Science Forum*, 2009, vols 618–619, pp. 291–294. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.618-619.291.



11. Pugacheva N.B., Trushina E.B., Antenorova N.P. Effect of laser processing on the microstructure of a structural low-carbon steel. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, vol. 2014, iss. 7, pp 569–575. DOI: 10.1134/S0036029514070118.
12. Pugacheva N.B., Vichuzhanin D.I., Antenorova N.P. The strength and nature of failure of VT5-1 titanium alloy welded joints. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2014, no. 3, pp. 33–38. (In Russian).
13. Grigoriants A.G., Shiganov I.N. *Lazernaya tekhnika i tekhnologiya. Kn. 5: Lazernaya svarka metallov* [Laser Technology and Engineering. Book 5: Laser Welding of Metals]. M., Vyssh. Shk. Publ., 1988, 206 p. (In Russian).
14. Zabelin A.M., Orishich A.M., Chirkov A.M. *Lazernye tekhnologii mashinostroeniya* [Laser Technologies in Mechanical Engineering]. Novosibirsk, NGU Publ., 2004, 156 p. (In Russian).
15. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 1992, vol. 7, iss. 6, pp. 1564–1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
16. Fedosov S.A., Pešek L. *Opređenje mekhanicheskikh svoistv materialov mikroindentirovaniem: sovremennye zarubezhnye metodiki* [Determining Mechanical Properties of Materials by Microindentation: Modern Foreign Methods]. Moscow, Faculty of Physics of MSU, 2004. (In Russian).
17. Bulychev S.I. Relation between the reduced and unreduced hardness in nanomicroindentation tests. *Technical Physics*, 1999, vol. 44, iss. 7, pp. 775–781.
18. Smirnov S.V., Pugacheva N.B., Myasnikova M.V., Smirnova E.O. Structural heterogeneity of an aluminum alloy welded joint and simulation of its elastic deformation. *Fizicheskaya mezhmekhanika*, 2014, no. 1, pp. 51–56. (In Russian).
19. Pugacheva N.B., Trushina E.B., Pugacheva E.I. Laser welding of the Ti-5Al-2.5Sn titanium alloy. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 2 (74), pp. 83–92. (In Russian).



Подана в журнал: 03.09.2015
УДК 620.18.186
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.058-071

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Н. Б. Пугачева*, Н. С. Мичуров, Е. Б. Трушина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация*

*Ответственный автор. Электронная почта: nat@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, 620049, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 375-35-91; факс: +7 (343) 374-53-30

Представлены результаты исследований строения, характера распределения химических элементов и значений микротвердости по ширине зон сварных соединений листов алюминиевых сплавов марок АМг6 после импульсно-дуговой сварки и 01420 после лазерной сварки. Приведены результаты исследований изменения значений контактного модуля упругости по сварному соединению сплава АМг6 и прочности соединения сплава 01420, а также зеренного строения сплавов методом EBSD.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, сварка, электрическая дуга, лазер, сварной шов, зона термического влияния, микроструктура, интерметаллид, микротвердость.

1. Введение

Алюминиевые сплавы отличаются уникальным сочетанием технологических и эксплуатационных свойств: во-первых, малые значения удельного веса этих материалов в сочетании с высокими механическими свойствами делают их весьма привлекательными в качестве конструкций авиакосмической техники, во-вторых, высокие значения тепло- и электропроводности определяют их применение в электроэлектронике, в третьих, хорошая технологическая обрабатываемость (литейные свойства и способность легко пластически деформироваться) позволяют получать конструкции практически любой формы [1–3]. Кроме этих свойств алюминиевые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, что позволяет их использовать в различных агрессивных средах.

Широкое применение в качестве элементов конструкций нашли алюминиевые сплавы системы Al–Mg – магналии, которые относятся к группе термически неупрочняемых алюминиевых деформируемых сплавов [1, 4, 5]. Из этих сплавов изготавливают все виды полуфабрикатов: листы, плиты, прессованные изделия (прутки, профили, панели, трубы, поковки и штамповки, проволоку заклёпочную и сварочную и др.). Они имеют относительно невысокие прочностные характеристики по сравнению с термически упрочняемыми алюминиевыми сплавами, но при этом отличаются высокими показателями пластичности и коррозионной стойкости, особенно в условиях морской атмосферы, а также хорошо свариваются плавлением. Магний способствует повышению прочностных свойств полуфабрикатов, кроме того, с повышением содержания магния коэффициент трещинообразования при сварке уменьшается [1, 6]. Однако в связи с увеличением температурного интервала плавления и повышением концентрации водорода, с ростом содержания магния пористость сварных соединений возрастает. Для улучшения свойств сплавы системы Al–Mg легируют марганцем (0,4 – 0,6 мас. %) и титаном (0,06 мас. %), которые упрочняют твердый раствор и играют роль модификатора литой зеренной структуры при кристаллизации, что особенно важно при формировании сварных швов, поскольку способствует уменьшению склонности сплавов к кристаллизационным трещинам [6].



Сверхлегкие алюминиевые системы Al–Mg–Li, такие как сплавы 01420, благодаря сочетанию низкой плотности, высокого модуля упругости, коррозионной стойкости и хорошей свариваемости, применяются в авиационной технике, например в качестве материала для обшивки фюзеляжа самолетов. Введение лития привело к тому, что в отличие от сплавов системы Al–Mg, эти сплавы термически упрочняются при старении при температуре 120 °С за счет выделения дисперсных частиц δ' - фазы Al_3Li , упорядоченной по типу $L1_2$. В отечественном самолетостроении для соединения листовых конструкций из таких сплавов традиционно используют метод клепки. Несомненный практический интерес представляют разработки, позволяющие использовать сварку для получения прочных конструкций.

Технология сварки алюминия и его сплавов имеет ряд особенностей по сравнению со сваркой сталей из-за существенных отличий свойств этих материалов. Алюминий и его сплавы имеют теплопроводность примерно в 5 раз выше, чем у сталей, поэтому тепло от места сварки интенсивно отводится в свариваемые детали, что требует повышенного теплового вложения по сравнению со сваркой сталей [1, 2]. Это крайне нежелательно, поскольку, алюминий характеризуется низкой температурой плавления, причем прочность его при нагреве резко снижается. Таким образом, вероятность «прожога» или расплавления детали при сварке алюминия значительно выше, чем при сварке стали. Кроме того, алюминий имеет значительную литейную усадку (в 2 раза больше, чем у стали), поэтому при кристаллизации металла сварочной ванны в нем развиваются значительные внутренние напряжения и деформации, приводящие к образованию «горячих трещин».

В настоящее время из всех известных способов для сварки алюминия чаще всего применяются следующие три: ручная, аргоно-дуговая, полуавтоматическая [7–9]. Перспективным является использование лазерной сварки, характеризующейся рядом преимуществ: это, прежде всего, высокой плотностью мощности излучения, которая обеспечивает локальность проплавления и формирование узкого шва достаточной большой глубины с коэффициентом формы более 2,5; сверхвысокие скорости нагрева и охлаждения после лазерного воздействия сокращают ширину зон термического влияния, а также снижают степень газонасыщения сплавов, особенно при выполнении защиты зон сварочной ванны и термического влияния инертными газами [7, 9–11]. При сварке сталей и титановых сплавов удалось получить сварные соединения, прочность которых выше, чем у соединяемых материалов [2, 11, 12]. Однако даже при лазерной сварке существуют определенные проблемы получения прочных соединений алюминиевых сплавов. Это, прежде всего, быстрое образование оксидов на поверхности, поглощение газов из окружающей среды, высокая отражающая способность алюминиевых сплавов [13, 14]. Структура и свойства лазерных сварных соединений сверхлегких сплавов системы Al–Mg–Li в настоящее время мало изучены, а имеющиеся экспериментальные данные весьма противоречивы.

Целью настоящей работы является изучение особенностей формирования, структуры и оценка прочности сварных соединений листовых заготовок из сплава AMg6, полученных импульсно-дуговой сваркой, и сплава 01420, полученных сваркой с помощью CO_2 -лазера.

2. Материалы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использованы листовые заготовки сплава AMg6 толщиной 3 мм, соединение которых проводилось импульсно-дуговой сваркой¹ по режимам, указанным в табл. 1, и листовые заготовки из сплава 01420 толщиной 1,5 мм, сваренные CO_2 -лазером непрерывного действия² мощностью излучения $P=3$ кВт при скорости сварки $V= 6,3$ м/мин. Для защиты поверхности сварочной ванны и перегретых околошовных зон

¹ Импульсно-дуговую сварку проводили в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН г. Томск под руководством проф. д.т.н. Ю.Н. Сараева.

² Лазерную сварку проводили в Институте теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения РАН под руководством проф. д.ф.-м.н. А.М. Оришича.



применяли гелиевую атмосферу при подаваемом давлении 5,5 атм. Поверхность шлифов, изготовленных по поперечному резу шва, исследовали методами оптической металлографии на микроскопе НЕОРНОТ 21. Определение величины зерна проведено в соответствии с требованиями ГОСТ 21073.1-75 «Металлы цветные. Определение величины зерна методом сравнения со шкалой микроструктур».

Таблица 1 – Режимы дуговой сварки и геометрические показатели сварных соединений листов сплава АМг6

№ образца	Режим сварки	Ширина, мм	
		ЗТВ	ЗСШ
1	Стационарный	32	5,5
2	Импульсный	31	3,5
3	Импульсный каплеперенос с модуляцией	14	4,5

Микротвердость по Виккерсу определяли на приборе LEICA VMHT при нагрузках 0,25 и 0,5 Н. Микрорентгеноспектральный анализ осуществляли на приборе TESCAN VEGA II XMU с приставкой OXFORD. Локальность анализа 1 мкм при погрешности 5 % от измеряемой концентрации. Структура сплавов и материала полученных сварных соединений изучена также с применением методики анализа картин дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) с использованием программного комплекса Aztec на TESCAN VEGA II XMU с приставкой Oxford NKLNordlysF+.

Определение значений контактного модуля упругости и работы пластической деформации проводили методом микроиндентирования с использованием системы для измерения микротвердости FISCHERSCOPE HM2000 XYm при нагрузке 100 мН и выдержке 15 с по методикам авторов работ [15–17]. Значение полной работы, затраченной на вдавливание индентора, определяли площадью под кривой нагружения (рис. 1), значение работы сил упругого последствия (релаксации) – площадью под кривой разгрузки, а работы, затраченной на остаточное формоизменение материала при вдавливании индентора, – площадью, ограниченной кривыми нагружения и разгрузки.

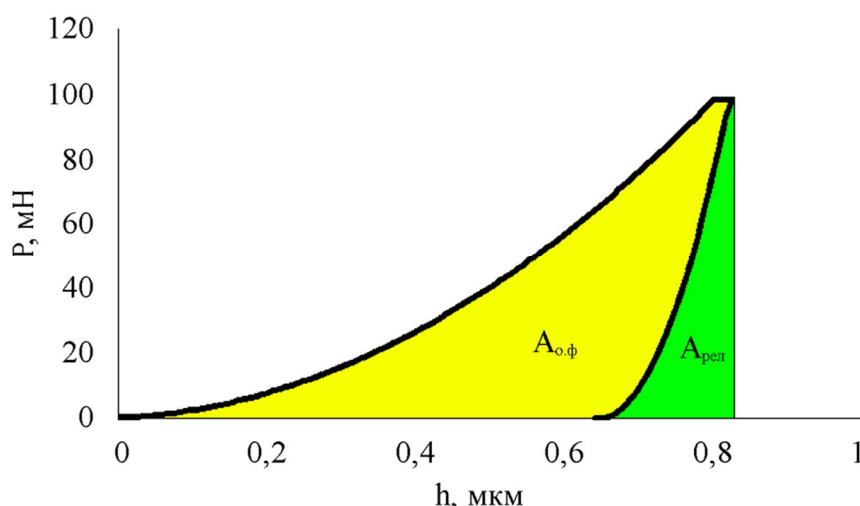


Рис. 1. Схема расчетов работы остаточного формоизменения ($A_{o.ф.}$) и работы сил упругого последствия – релаксации ($A_{рел.}$)

Прочность сварных соединений сплава 01420, а именно значения временного сопротивления отрыву σ_b , оценивали по результатам испытаний на статическое растяжение на сер-



вогидравлической испытательной машине INSTRON 8801³ (скорость растяжения составляла 1 мм/мин). Образцы для испытаний вырезали из участков со сварными швами таким образом, чтобы швы располагались в средней части рабочей длины образцов.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Сварной шов листа из сплава АМгб, полученный индукционно-дуговой сваркой

Промышленные сплавы системы Al–Mg в соответствии с равновесной диаграммой состояния представляют собой α-твердый раствор на основе алюминия с частицами второй фазы Al₃Mg₂ [1]. Кроме того, в сплавах могут присутствовать фазы, содержащие марганец (Al₆Mn) и кремний Mg₂Si [1, 3]. Если в основном сплаве и зоне термического влияния (далее по тексту ЗТВ) хорошо различимы зерна α-твердого раствора на основе алюминия, то в материале сварного шва (далее по тексту ЗСШ) выявляется дендритная структура, характерная для литых алюминиевых сплавов (рис. 2). Весьма мелкодисперсное строение дендритов в зоне ЗСШ свидетельствует о высоких скоростях кристаллизации алюминиевого сплава. Локальный микрорентгеноспектральный анализ показал, что оси дендритов содержат в среднем 3,4 мас. % Mg, а междендритные пространства – 5, 6 % этого элемента.

С точки зрения прочности сварного соединения важно определить степень роста зерна в ЗТВ. Для этого в соответствии с требованиями ГОСТ 21073.1 – 75 определяли балл и средний диаметр зерна (d). Все исследованные режимы индукционно-дуговой сварки показали незначительное увеличение размеров зерен в ЗТВ и материале сварного ЗСШ (табл. 2 и рис. 3).

При металлографическом травлении поперечного реза сварных соединений листа сплава АМгб весьма сложно оказалось выявить зеренное строение, особенно в материале ЗСШ, характеризующемся дендритным строением (рис. 2). Для наиболее точного определения размера зерна во всех зонах исследованных соединений был использован метод EBSD (рис. 3). Следует отметить, что режим сварки с модуляцией каплепереноса обеспечил наиболее дисперсное строение материала СШ, сопровождающееся максимально равномерным распределением элементов. По данным локального микрорентгеноспектрального анализа, частицы интерметаллидов в исследованном сплаве можно разделить на два вида: темные частицы на рис. 4 а по составу соответствуют соединению Al₃(Mg,Si)₂, а светлые – Al₆(Mn,Fe). Размер этих частиц в материале СШ в 2 – 3 раза меньше по сравнению с ЗТВ и основным сплавом, что обусловлено частичным или полным их растворением в сварочной ванне. На рис. 4 б показан характер распределения элементов по ширине сварного соединения.

Таблица 2 – Определение величин зерна по ГОСТ 21073.1-75 «Металлы цветные. Определение величины зерна методом сравнения со шкалой микроструктур»

№ образца	Основа		ЗТВ		ЗТШ	
	Балл зерна	d, мм	Балл зерна	d, мм	Балл зерна	d, мм
1	4	0,088	5–6	0,062–0,044	7	0,031
2	4	0,088	5–6	0,062–0,044	7	0,031
3	4	0,088	5	0,062	6	0,044

³ Испытания проведены на оборудовании Центра коллективного пользования ИМАШ УрО РАН к.т.н. Д. И. Вичужаниным

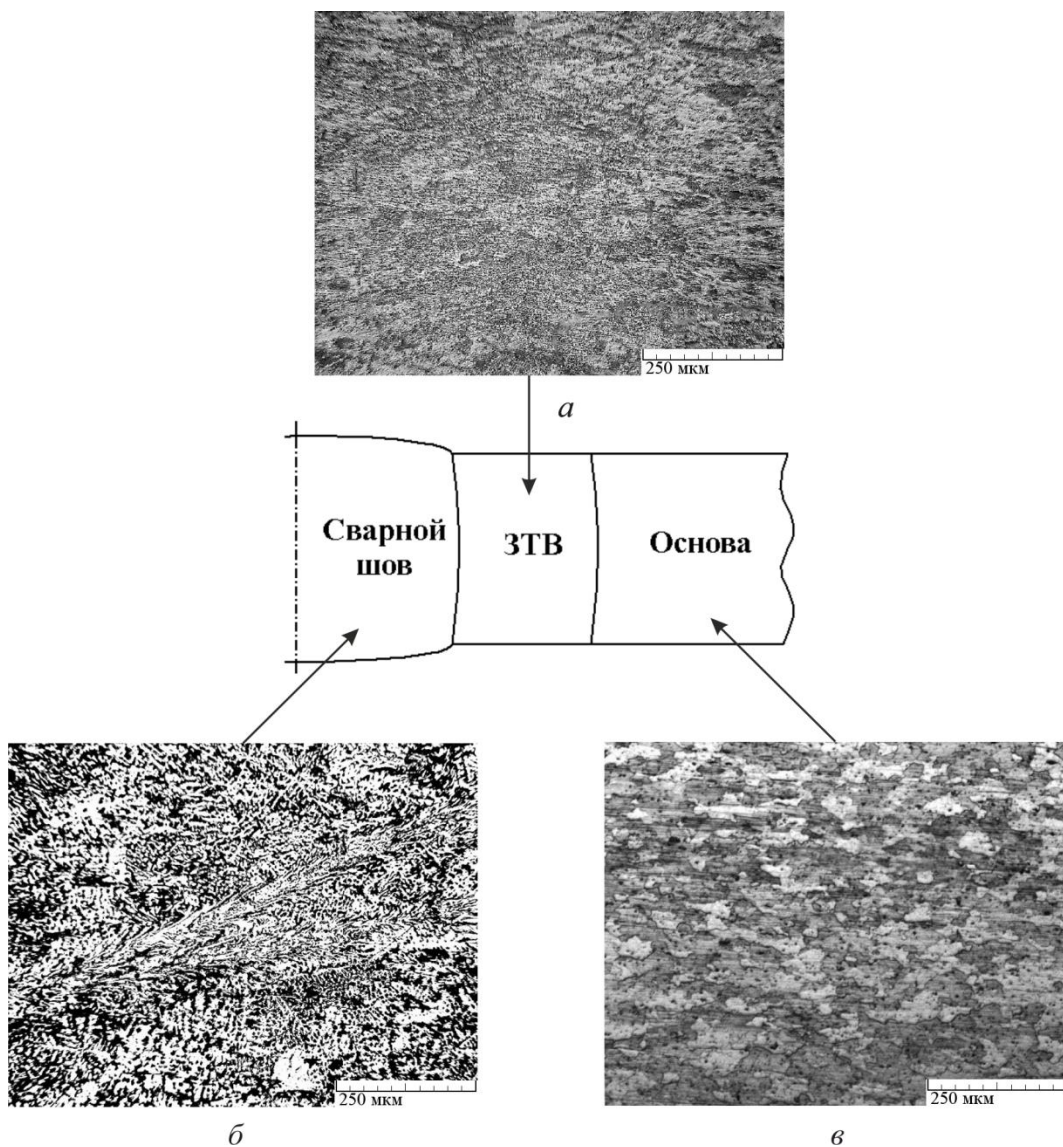


Рис. 2. Микроструктура зон сварного шва листа сплава АМг6, полученного импульсно-дуговой сваркой: *a* – зона термического влияния; *б* – сварной шов; *в* – материал основы

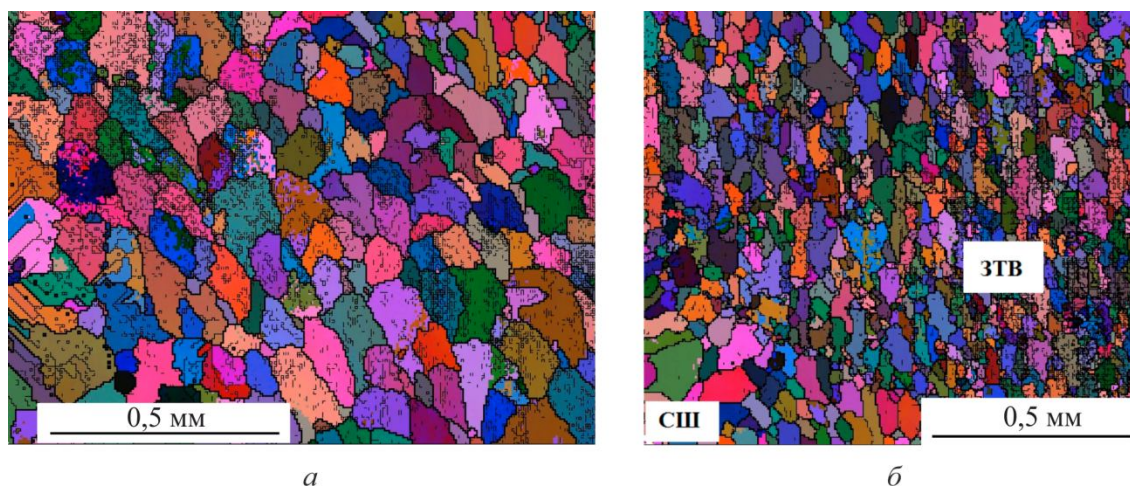


Рис. 3. Зеренная структура сплава АМг6 в зоне сварного шва (*a*) и зоне термического влияния (*б*)

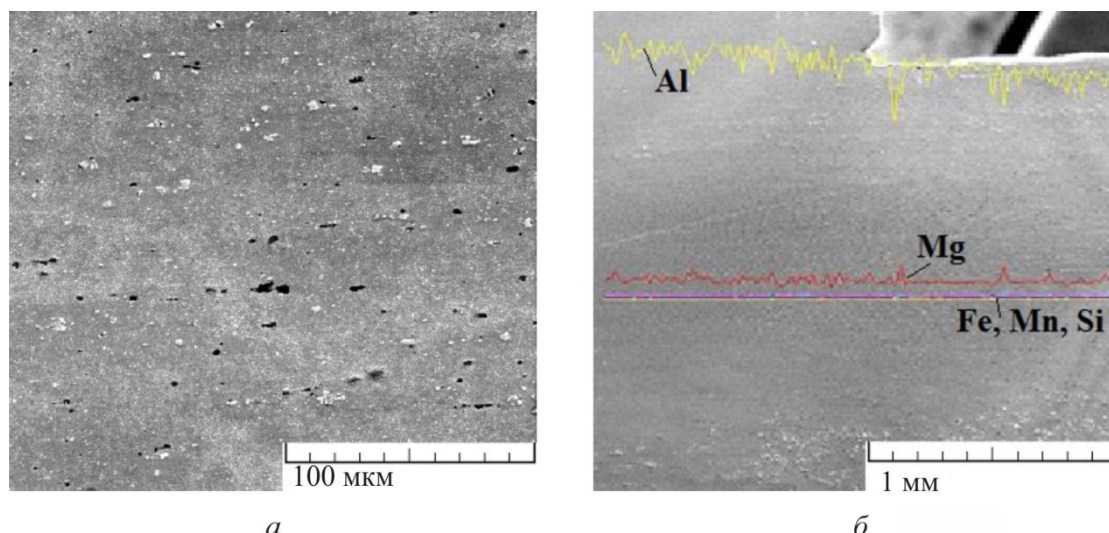


Рис. 4. Изображение шлифа АМг6 во вторичных электронах: *а* – распределение интерметаллидов в зоне сварного шва (*темные* частицы $Al_3(Mg, Si)_2$, *светлые* – $Al_6(Mn, Fe)$); *б* – характер распределения химических элементов по ширине сварного соединения листа сплава АМг6

В табл. 3 представлены результаты измерения микротвердости исследуемых образцов сплава АМг6. Для сравнения степени структурной однородности материала в области соединений, полученных по разным режимам, для каждого исследуемого образца был проведен расчет отношения средних значений твердости материала ЗТВ и ЗСШ к средней твердости основы, результаты представлены в табл. 4. При модуляции каплепереноса различия значений твердости минимальны, т.е. можно говорить о том, что сварной шов, полученный по режиму 3, более однороден, что несомненно благоприятно скажется на его прочности. Известно [17, 18], что модуль упругости не является структурнозависимой величиной, поэтому сложно было ожидать значимых изменений в значениях этого параметра в материале сварных швов. Некоторые колебания значений контактного модуля упругости (см. табл. 5), скорее всего, связаны с микропористостью, которую, как было показано ранее [11, 12, 18–20], не удастся избежать при лазерной сварке даже при защите сварочной ванны инертными атмосферами.

Таблица 3 – Распределение значений микротвердости (HV 0,05) по сварному шву на 1/2 толщины листа

№ образца	Основа			ЗТВ			ЗСШ		
	min	max	сп.	min	max	сп.	min	max	сп.
1	60,8	86,0	75,8	102	117	107,6	82,7	130	108,9
2	94,3	97,0	95,9	107	123	113	99,7	126	112,1
3	94,2	113	106,0	107	121	116	94,1	125	107,9

Таблица 4 – Твердость зоны термического влияния и сварного шва относительно твердости основы

№ образца	Отношение, %	
	ЗТВ	ЗСШ
1	142,0	143,7
2	120,3	119,4
3	109,4	101,8



Таблица 5 – Распределение значений модуля Юнга и работы пластической деформации по сварному шву

№ _{обр}	E, ГПа			A _{о.ф.} , мкДж		
	min	max	ср.	min	max	ср.
1	83,41	94,60	90,88	0,0506	0,0555	0,0535
2	82,74	99,11	89,70	0,0455	0,0586	0,0511
3	82,66	94,31	91,36	0,0429	0,0560	0,0514

Таким образом, выполненные исследования показали, что при импульсно-дуговой сварке листа из сплава АМг6 происходит формирование достаточно однородного по структуре сварного соединения, причем дополнительное использование импульсного каплепереноса позволяет получить максимально однородное распределение значений микротвердости по ширине всех зон сварного соединения, что благоприятно скажется на его прочности. Существенной рекристаллизации в материале ЗТВ не наблюдалось: по размеру зерна материала ЗТВ отличаются от основного сплава всего на 1–2 балла, что не должно существенно снизить прочность этой зоны сварного соединения.

3.2. Сварной шов листа из сплава 01420, полученный лазерной сваркой

Сплав 01420 относится к термически упрочняемым деформируемым алюминиевым сплавам. Основу сплава составляет α-твердый раствор легирующих элементов (главным образом Li и Mg) в алюминии, зерна которого вытянуты вдоль направления прокатки, их размер составляет от 40 до 150 мкм в длину и от 10 до 20 мкм в ширину (рис. 5 а). По границам зерен в виде сплошных строчек расположены частицы S1-фазы Al₂MgLi размером от 0,6 до 3 мкм. Магний в сплаве образует соединение с кремнием Mg₂Si [1, 3], которое присутствует в виде единичных частиц темно-серого, почти черного, цвета, хаотично расположенных по объему сплава и имеющих размеры 0,1–0,3 мм [18]. Более мелкие включения неправильной формы размерами 25x50 мкм содержат железо, которое образует интерметаллид FeAl₂ с содержанием железа от 31 до 35 мас. %. В сплаве присутствуют также светлые включения, которые содержат цирконий и в меньшем количестве титан – интерметаллид Al₃(Zr,Ti). Твёрдость сплава-основы составила 150–162 HV 0,05.

Ширина исследованных сварных швов в сплаве 01420 в поперечном сечении составила 1,0–1,2 мм, а зон термического влияния – 2,0 мм. Структурно ЗТВ практически не отличаются от сплава-основы (рис. 5 а, б). Материал СШ имеет характерную для литого сплава разориентированную дендритную структуру в центре шва (рис. 5 з) и столбчатые дендриты вблизи зоны термического влияния (рис. 5 б). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что оси дендритов обогащены алюминием, а в междендритных участках зафиксировано более высокое содержание магния за счет выделившихся мелкодисперсных частиц S1-фазы Al₂MgLi. Твёрдость материала СШ составила 108–123 HV 0,05, причём минимальные значения твёрдости наблюдаются в центральной части (рис. 5). Частиц Al₃(Zr,Ti) и Mg₂Si в материале СШ практически не обнаружено, что может быть связано с очень высокой скоростью кристаллизации расплава, при которой не успевают произойти все превращения, наблюдаемые в случае медленного охлаждения [9, 10].

В материале ЗТВ скоростные нагревы и охлаждения при лазерном воздействии не позволили осуществиться процессам рекристаллизации деформированного сплава. Узкая зона толщиной не более 0,1 мм рекристаллизованных зерен отмечается лишь на границе между ЗТВ и СШ (рис. 5 б). Значения твердости в ней уменьшились по сравнению с основой до 123–138 HV 0,05, причем минимальные значения соответствуют рекристаллизованной зоне (рис. 6). Частицы Mg₂Si, FeAl₂, Al₃(Zr,Ti) в ЗТВ практически не изменили своих размеров и формы по сравнению со сплавом-основой.

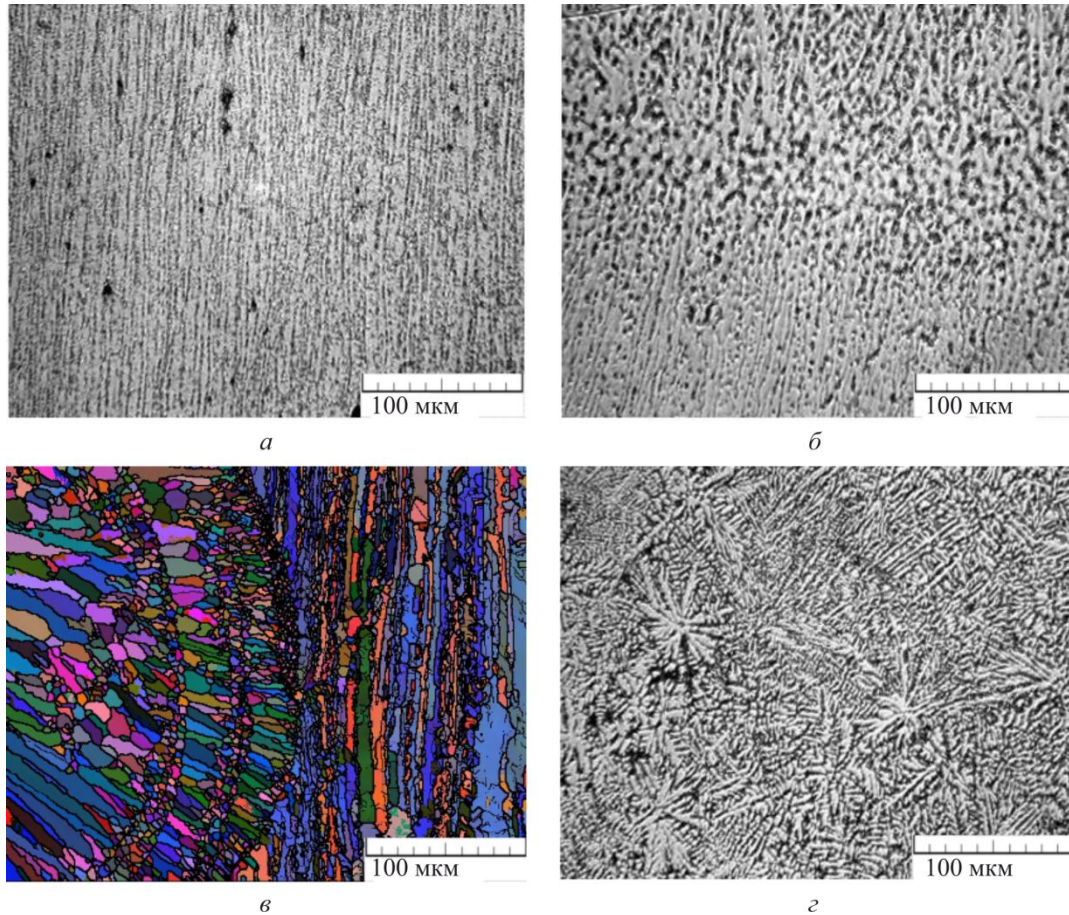


Рис. 5. Микроструктура сплава 01420 (а), зоны термического влияния (б) и сварного шва (в, г); а, б, г – изображения в оптическом микроскопе; в – зеренное строение прикорневой части шва при дифракции обратноотраженных электронов

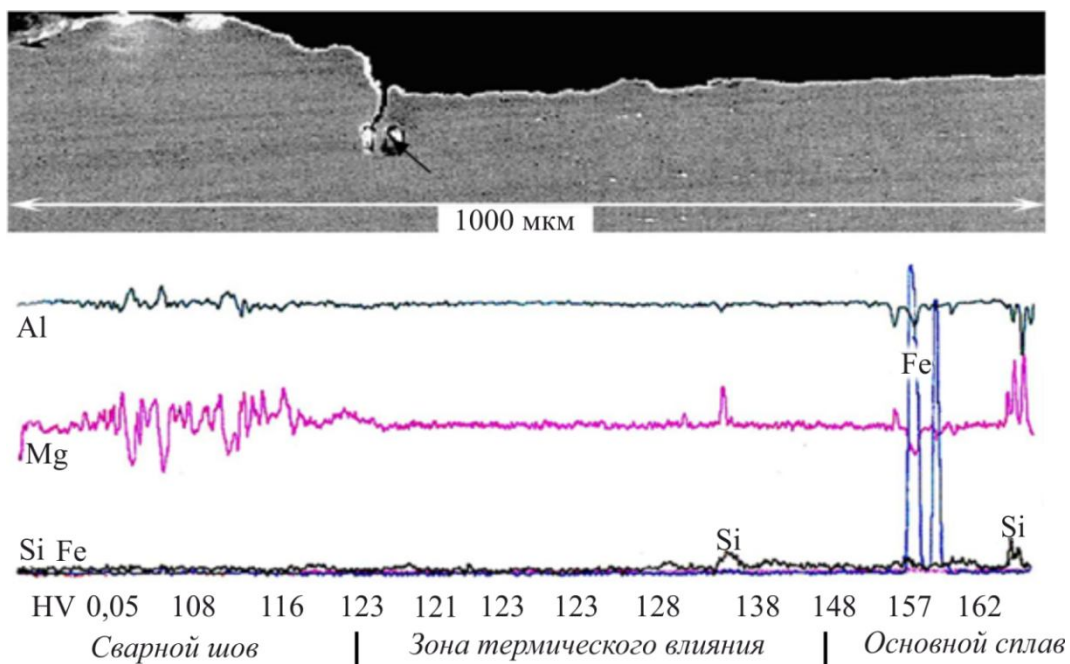


Рис. 6. Распределение элементов и значений микротвёрдости по ширине сварного соединения листа сплава 01420



Формирование слоистой разнотекстурной прослойки на границе СШ и ЗТВ в прикорневой зоне (рис. 5 в) связано с отличительными особенностями процессов динамического состояния расплава в образующейся при лазерном воздействии сварочной ванны. В отличие от импульсно-дуговой сварки, под воздействием лазерного луча происходит расплавление алюминиевого сплава с очень высокой скоростью. При этом сварочная ванна имеет форму, вытянутую вдоль направления движения луча, как показано на рис. 7. В головной части ванны расположен канал (кратер) – это область наиболее яркого свечения. Образование кратера происходит следующим образом: как только плотность мощности лазерного излучения достигает значений выше критической, нагрев металла идет со скоростью, значительно превышающей скорость отвода теплоты в основной металл за счет теплопроводности [13]. На поверхности жидкого металла под действием процессов вскипания металла и импульса отдачи паров образуется углубление. Увеличиваясь, оно образует канал, заполненный паром и окруженный жидким металлом. Давления пара оказывается достаточно для противодействия силам гидростатического давления и поверхностного натяжения, и полость канала не заполняется жидким металлом. При образовании канала над поверхностью металла появляется светящийся факел, состоящий из продуктов испарения, мелких выбрасываемых из ванны капель металла и из частиц конденсированного пара. При значительной скорости сварки факел отклоняется на $20 - 60^\circ$ в сторону, противоположную направлению сварки. Этот факел поглощает часть энергии луча и снижает его проплавляющую способность.

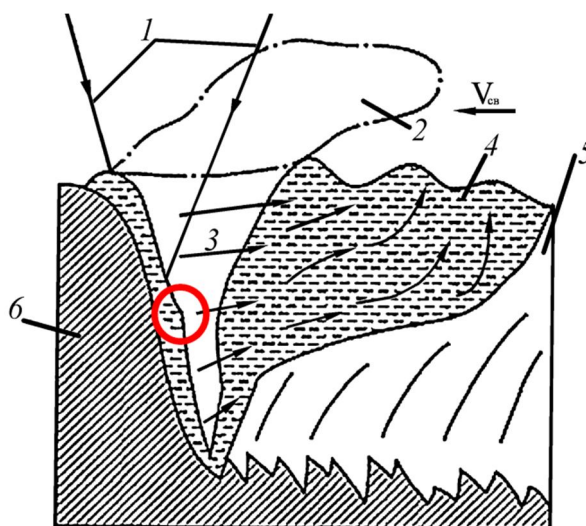


Рис. 7. Схема сварочной ванны при лазерной сварке [13]:

1 – лазерный луч; 2 – плазменный факел; 3 – парогазовый канал; 4 – хвостовая часть ванны; 5 – закристаллизовавшийся металл шва; 6 – свариваемый металл; $V_{св}$ – скорость сварки

При некоторой скорости сварки форма канала приобретает динамическую устойчивость. На передней его стенке происходит плавление металла, на задней - затвердевание. Наличие канала способствует поглощению лазерного излучения в глубине свариваемого материала, а не только на его поверхности, за счет этого происходит так называемое "кинжальное проплавление", т.е. формируется узкий шов с большим соотношением глубины проплавления к ширине шва. Высокая теплопроводность алюминиевых сплавов обеспечивает одновременное протекание двух процессов: образования канала и поверхностного плавления. На передней стенке канала существует слой расплавленного металла, испытывающий постоянные возмущения. Здесь наблюдается характерное искривление передней стенки в виде ступеньки (красный кружок на рис. 7), которая периодически перемещается по высоте канала. Удаление расплавленного металла с передней стенки осуществляется при перемещении сту-



пеньки сверху вниз. Перенос расплавленного металла из головной части ванны в хвостовую происходит по боковым стенкам в горизонтальном направлении. По мере углубления канала наблюдаются восходящие потоки движения расплава. В хвостовой части ванны расплавленный металл вихревыми потоками поднимается вверх и частично выносится на поверхность сварочной ванны. Скорость переноса расплава на три порядка выше скорости сварки. Очевидно, именно наличие таких вихревых потоков приводит к образованию слоистой структуры на границе материала СШ и ЗТВ в прикорневой зоне (рис. 5 в). Подобный плавный переход от материала основы к материалу СШ должен обеспечить прочность полученного соединения не уровне сплава.

Прочность материала сварного шва несколько ниже по сравнению со сплавом и составила 470 – 490 МПа (для сплава 01420 $\sigma_b=525$ МПа), что обусловлено, как было показано ранее [18], внутренней микропористостью материала сварного шва. Для сплавов такого типа значения предела прочности должно быть не менее 440 МПа [2], т.е. материал СШ удовлетворяет требованию прочности сплава 01420.

4. Заключение

Импульсно-дуговая сварка листов сплава АМг6 толщиной 3 мм позволила получить сварные швы толщиной от 3,5 до 5,5 мм и твердостью 108 – 112 HV 0,05. В материале зоны СШ выявлена дендритная структура, характерная для литых алюминиевых сплавов, имеющая весьма мелкодисперсное строение, что свидетельствует о высоких скоростях кристаллизации алюминиевого сплава в сварочной ванне. Локальный микрорентгеноспектральный анализ показал, что оси дендритов содержат в среднем 3,4 мас. % Mg, а междендритные пространства – 5, 6 % этого элемента.

Толщина ЗТВ составила 32 мм, при этом использование импульсного каплепереноса позволило уменьшить ее толщину до 14 мм. Твердость материала ЗТВ составила 108 – 116 HV 0,05 при значениях твердости сплава АМг6 95 – 108 HV 0,05. Использование метода анализа картин дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) материала всех зон исследованных сварных соединений позволило с максимальной точностью определить размер зерна алюминиевого сплава АМг6, что весьма затруднено при металлографическом травлении, особенно для материала ЗСШ. Существенной рекристаллизации в материале ЗТВ не наблюдалось: по размеру зерна материала ЗТВ отличаются от основного сплава всего на 1–2 балла, что не должно существенно снизить прочность этой зоны сварного соединения.

При импульсно-дуговой сварке листа из сплава АМг6 происходит формирование достаточно однородного по структуре сварного соединения, причем дополнительное использование импульсного каплепереноса позволяет получить максимально однородное распределение значений микротвердости по ширине всех зон сварного соединения, что благоприятно скажется на его прочности.

Лазерная сварка листа толщиной 1,5 мм из сплава 01420 позволяет получать сварные швы, ширина которых составляет всего 1–1,2 мм, твердостью 108–123 HV 0,05, с мелкодисперсной дендритной структурой. Частиц $Al_3(Zr,Ti)$ и Mg_2Si в материале ЗСШ не обнаружено, что обусловлено высокой скоростью кристаллизации расплава в сварочной ванне, при которой не успевают произойти все превращения, наблюдаемые в случае более медленного охлаждения алюминиевого сплава.

На границе со сварным швом образуются зоны термического влияния толщиной 2 мм, в которых не успевает пройти рекристаллизация. Первичная рекристаллизация с образованием новых равноосных зерен (микротвердость 123–128 HV 0,05) зафиксирована только непосредственно на границе с зоной переплава толщиной не более 0,1 мм.

Отличительной особенностью строения прикорневой зоны лазерного сварного шва листа сплава 01420 является формирование слоистой разнотермической прослойки на границе с ЗТВ, обусловленной восходящими вихревыми потоками расплава в образующейся при ла-



зерном воздействии сварочной ванны. Такое строение положительно влияет на прочность сварного соединения, устраняя резкий перепад свойств между материалом листа и ЗСШ. Прочность полученных сварных соединений составила 470–490 МПа, что удовлетворяет предъявляемому к таким сплавам требованию $\sigma_B \geq 440$ МПа.

Благодарность

Авторы выражают благодарность к.т.н. Д.И. Вичужанину за помощь в проведении механических испытаний сварных швов сплава 01420.

Работа выполнена в соответствии с планом Фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013 – 2020 годы по теме № 01201375906.

Литература

1. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.* – М. : Изд-во МИСИС, 2001. – 416 с.
2. *Машиностроение. Энциклопедия. Том II-3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / Под ред. И. Н. Фридляндера.* – М. : Машиностроение, 2001. – 880 с.
3. Фридляндер И. Н. *Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // МиТОМ.* – 2002. – № 7. – С. 24–29.
4. *Алюминий: свойства и физическое металловедение: справ. изд. / пер. с англ. под ред. Дж. Е. Хэтча.* – М. : Metallurgia, 1989. – 422 с.
5. Туркин В. Д., Румянцев М. В. *Структура и свойства цветных металлов и сплавов.* – М. : Metallurgizdat, 1947. – 440 с.
6. Дорохина Л. Н., Таужнянская З. А. *Легкие цветные металлы и сплавы. Справочник. Т. 2. М. : ФГУП ЦНИИЭИцветмет, 2001. – 480 с.*
7. *Наномодифицирование сварных соединений при лазерной сварке металлов и сплавов / А. М. Оришич, А. Н. Черепанов, В. П. Шапеев, Н. Б. Пугачева.* – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2014. – 252 с.
8. *Исследование влияния адаптивной импульсно-дуговой сварки на механические свойства и остаточные напряжения сварных соединений стали марки 09Г2С / Ю. Н. Сараев, Н. И. Голиков, В. В. Дмитриев, И. И. Санников, В. П. Безбородов, А. А. Григорьева // Обработка металлов.* – 2013. – № 3 (60). – С. 19–24.
9. Barik Amit Kumar. *Joining of dissimilar materials using Nd: YAG laser welding : thesis. ... bachelor of technology : roll no. 10603066.* – National Institute of Technology, Rourkela, India, 2010. – 48 p.
10. *Laser Welding of Titanium and its Alloys for Medical Applications: Current Knowledge and Future Direction / A. Buddery, M. Dargusch, D. StJohn, J. Drennan, S. Nabulsi // Materials Science Forum.* – 2009. – Vols 618–619. – P. 291–294. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.618-619.291.
11. Pugacheva N. B., Trushina E. B., Antenorova N. P. *Effect of laser processing on the microstructure of a structural low-carbon steel // Russian Metallurgy (Metally).* – 2014. – Vol. 2014, iss. 7. – P. 569–575. – DOI: 10.1134/S0036029514070118.
12. Пугачева Н. Б., Вичужанин Д. И., Антенорова Н. П. *Прочность и характер разрушения сварных швов титанового сплава ВТ5-1 // Деформация и разрушение материалов.* – 2014. – № 3. – P. 33–38.
13. *Лазерная техника и технология. В 7 кн. / под ред. А. Г. Григорьянц.* – М. : Высш. шк., 1987. – Кн. 5.: *Лазерная сварка металлов / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов.* – 1988. – 206 с.
14. Забелин А. М., Оришич А. М., Чирков А. М. *Лазерные технологии машиностроения.* – Новосибирск : Изд-во НГУ, 2004. – 156 с.



15. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7, iss. 6. – P. 1564–1583. – DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
16. Федосов С. А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики. – М. : Физический факультет МГУ, 2004. – 100 с.
17. Bulychev S. I. Relation between the reduced and unreduced hardness in nanomicroindentation tests // *Technical Physics*. – 1999. – Vol. 44, iss. 7. – P. 775–781.
18. Структурная неоднородность сварного соединения алюминиевого сплава и моделирование его упругой деформации / С. В. Смирнов, Н. Б. Пугачева, М. В. Мясникова, Е. О. Смирнова // *Физическая мезомеханика*. – 2014. – № 1. – С. 51–56.
19. Пугачева Н. Б., Трушина Е. Б., Пугачева Е. И. Лазерная сварка титанового сплава Ti-5Al-2,5Sn // *Вопросы материаловедения*. – 2013. – № 2 (74). – С. 83–92.



THERMAL STABILITY OF THE ULTRAFINE AMTS ALUMINUM ALLOY AFTER HIGH STRAIN-RATE DEFORMATION

I. G. Shirinkina, I. G. Brodova, V. V. Astafiev

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: brodova@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783611; fax: +7 343 3745244

The thermal stability of the AMts alloy obtained by dynamic channel-angular pressing (DCAP) is considered at temperatures ranging between 200 and 400 °C. The thermal stability of the structure and properties of the AMts alloy is studied by transmission and scanning electron microscopy, X-ray analysis and microhardness measurements. It is shown that the most stable structural state is obtained after one cycle of dynamic pressing. The temperature-time parameters of complex processing have been established, including dynamic pressing and annealing, which preserve the submicrocrystalline state and high properties (hardness) of the AMts alloy.

Keywords: aluminum alloy, dynamic channel-angular pressing, thermal stability, transmission electron microscopy, EBSD analysis.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.072-079

References

1. Valiev R.Z., Estrin Yu., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *JOM*, 2006, vol. 58, iss. 4, pp. 33–39. DOI: 10.1007/s11837-006-0213-7.
2. Murashkin M.Yu., Markushev M.V., Ivanisenko Yu.V., Valiev R.Z. Strength of commercial aluminum alloys after equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP processing. *Solid State Phenomena*, 2006, vol. 114, pp. 91–96. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.114.91.
3. Shorokhov E.V., Zhgilev I.N., Valiev R.Z. Method for dynamic deforming of metals. RF Patent no. 2283717. *Byulleten Izobreteniy. Poleznye modeli*, 2006, no. 26. (In Russian).
4. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Yablonskikh T.I., Astafiev V.V., Antonova O.V., Shorokhov E.V., Zhgilev I.N. Evolution of the Structure Formation during Dynamic Pressing of the AMts alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2008, vol. 105, iss. 6, pp. 594–601. DOI: 10.1134/S0031918X08060100.
5. Brodova I.G., Petrova A.N., Shirinkina I.G. Comparing specific features of the structural formation of aluminum alloys during severe and intense plastic deformation. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya*, 2012, vol. 76, no. 11, pp. 1378–1383. (In Russian).
6. Andrievski R.A. The thermal stability of the consolidated metallic nanomaterials. *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 83, no. 4, pp. 365–375. DOI: 10.1070/RC2014v083n04ABEH004405.
7. Rybin V.V., Zolotarevskii N.Yu., Ushanova E.A. Fragmentation of crystals upon deformation twinning and dynamic recrystallization. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, iss. 7, pp. 730–744. DOI: 10.1134/S0031918X1507011X.
8. Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. *Rekristallizatsia metallov i splavov*. [Recrystallization of Metals and Alloys]. M., MISIS Publ., 2005. 432 p. (In Russian).
9. Sabirov I.N., Yunusova N.F., Islamgaliev R.K., Valiev R.Z. High-strength state of a nanostructured aluminum alloy produced by severe plastic deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2002, vol. 93, iss. 1, pp. 94–99.
10. Degtyarev M.V., Voronova L.M., Chashchukhina T.I. Grain growth upon annealing of armco iron with various ultrafine-grained structures produced by high-pressure torsion deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2005, vol. 99, iss. 3, pp. 276–285.



Подана в журнал: 11.09.2015

УДК 669.715

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.072-079

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМц ПОСЛЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

И. Г. Ширинкина, И. Г. Бродова, В. В. Астафьев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: brodova@imp.uran.ru; адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378-36-11; факс: +7 (343) 374-52-44

Рассмотрена термическая стабильность сплава АМц, полученного динамическим канально-угловым прессованием, при нагреве в интервале температур 200–400 °С. Изучение термической стабильности структуры и свойств сплава АМц проведены методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и измерений микротвердости. Показано, что наиболее стабильным является структурное состояние, полученное после одного цикла динамического прессования. Установлены температурно-временные параметры комплексной обработки, включающей динамическое прессование и отжиг, при которых сохраняется субмикроструктурное состояние и высокие значения свойств (твёрдости) сплава АМц.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, динамическое канально-угловое прессование, термическая стабильность, просвечивающая электронная микроскопия, EBSD анализ.

1. Введение

В настоящее время для измельчения зерен Al сплавов широко применяют методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Многочисленные работы в этой области показали их эффективность и широкий диапазон материалов, в которых создание микро-, субмикро- и наноструктур привело к существенному изменению физических и механических характеристик [1, 2].

В качестве одного из способов ИПД алюминиевых сплавов в данных исследованиях был использован метод динамического канально-углового прессования, разработанный в ВНИИТФ – РФЯЦ, - ДКУП [3]. При деформировании сплавов этим методом, нагружение происходит в сложных полях внешних воздействий (ударной волны и механического сдвига), при этом, реализуются скорости деформации $10^4 - 10^5$ 1/с. Как показано в [4,5], в результате такого воздействия в алюминиевых сплавах формируется субмикроструктурная структура с размером зерна, не превышающим 600 нм, и высокой твёрдостью. Известно, что одной из важнейших задач современного материаловедения является изучение стабильности структуры и свойств субмикро- и наноматериалов [6,10].

Цель настоящей работы – изучение термической стабильности субмикроструктурной структуры и устойчивости упрочнения в сплаве АМц, деформированном ДКУП.

2. Материал и методы исследования

Исходными заготовками для ДКУП служили образцы, диаметром 14 – 16 мм и длиной 60 – 65 мм, вырезанные из горячепрессованных прутков промышленных сплавов типа А3003 (система Al–Mn) в отожженном состоянии. В данных экспериментах начальная скорость движения образцов (V) составляла 300 м/с, а число циклов (N) через два пересекающихся канала варьировалось от 1 до 4. Отжиги деформированных образцов проводились в электро-



печи ПМ-1,0-7 при 200, 300 и 400 °С в течение 1 и 2 ч с охлаждением на воздухе. Измерение параметра решетки и фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-3» в Co K_α излучении. Расчёты осуществляли с помощью пакета программ «Profile». Микротвердость H_V измеряли на приборе «ПМТ-3» при нагрузке 0,2 Н (погрешность не превышала 10%). Электронно-микроскопические исследования выполняли на электронном просвечивающем микроскопе «JEM-200СХ». Размеры структурных составляющих деформированных образцов рассчитывали по темнопольным электронно-микроскопическим снимкам с помощью компьютерной программы «Siams-700». Измерения проводили по 20 снимкам, полученным при одном увеличении – $\times 30000$, погрешность составляла ± 10 нм. Для определения химического состава и морфологии структурных составляющих использовали сканирующий электронный микроскоп «Quanta-200» с приставкой EDAX. Эволюцию структуры изучали в обратно-отражённых электронах с помощью EBSD метода.

3. Результаты и их обсуждение

Для изучения термической стабильности структуры и свойств сплава АМц были выбраны образцы, полученные при разных условиях динамического прессования. Ранее [4, 5] было установлено, что уже при одном проходе ДКУП в сплаве АМц (исходная микротвердость $H_V=450$ МПа) наблюдается сильное измельчение структуры с образованием фрагментов субмикронного размера (СМК структура). Показано, что характеристики структуры (размер зерна, наличие дефектов, плотность дислокаций, соотношение малоугловых – МУГ и большеугловых – БУГ границ) зависят от условий динамического прессования и формируются либо механизмом фрагментации [7], либо динамической рекристаллизацией [8]. Эксперименты ПЭМ показали, что при $N=1$, $V=300$ м/с образуется СМК структура, состоящая из кристаллитов, разделенных большеугловыми неравновесными границами, и субзёрн с малоугловыми границами, сформированными дислокационными сетками (Рис. 1 а).

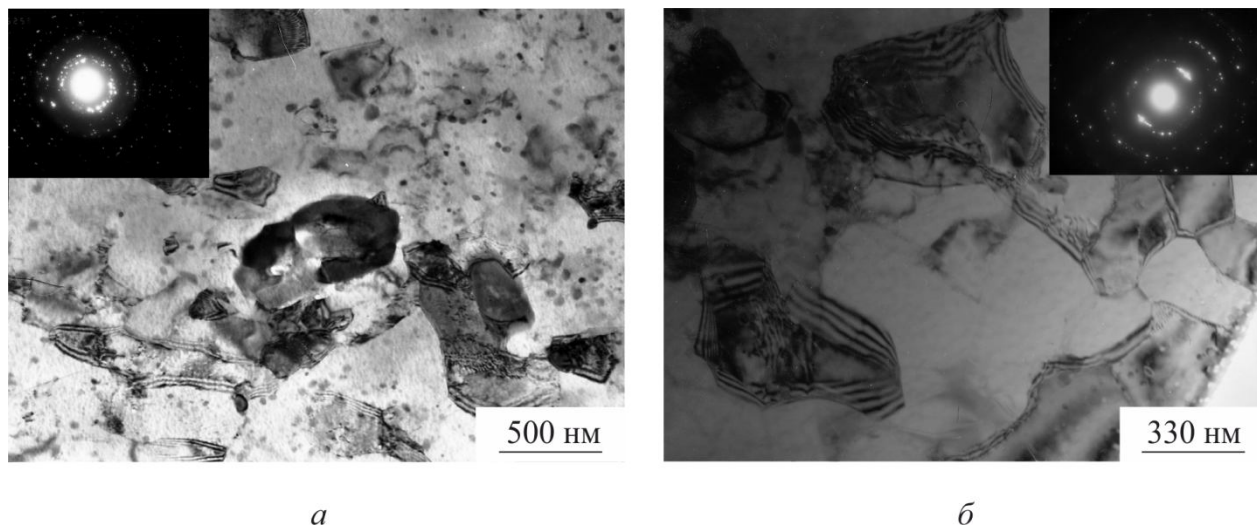


Рис. 1. Микроструктура сплава после ДКУП ($V=300$ м/с): а – $N=1$; б – $N=4$

Кристаллиты, окружённые БУГ, формируются путем фрагментации ячеек, за счет изгиба кристаллической решетки и ротационных мод деформации. Образованная таким механизмом зёрненно-субзёрненная структура имеет средний размер 500–600 нм, высокую плотность дислокаций и характеризуется повышенной в 1,5 раза относительно крупнокристаллического аналога твёрдостью. При $V=300$ м/с и $N=4$ СМК структура в основном состоит из кристаллитов, разделенных большеугловыми границами. На фоне мелких зёрен, свободных от дислокаций, с чётко очерченными границами, выявляются более крупные зёрна, неоднородный контраст внутри которых свидетельствует о высоком уровне внутренних напряже-



ний. Такая разноразмерность и разный уровень упругого искажения решётки матрицы внутри кристаллитов являются типичными характеристиками смешанной структуры, образованной по механизму динамической рекристаллизации. По оценке напряжённого состояния решётки матрицы рентгеновским методом, данная структура характеризуется более низким уровнем упругих напряжений [4].

На рис. 2 *a* представлена структура образца после четырёхкратного прессования ($V=300$ м/с), полученная методом EBSD, средний размер кристаллитов, рассчитанный по этому изображению – 570 нм. Доля большеугловых границ с углом разориентировки более 15 градусов составляет порядка 55 %. (рис.2 *б*).

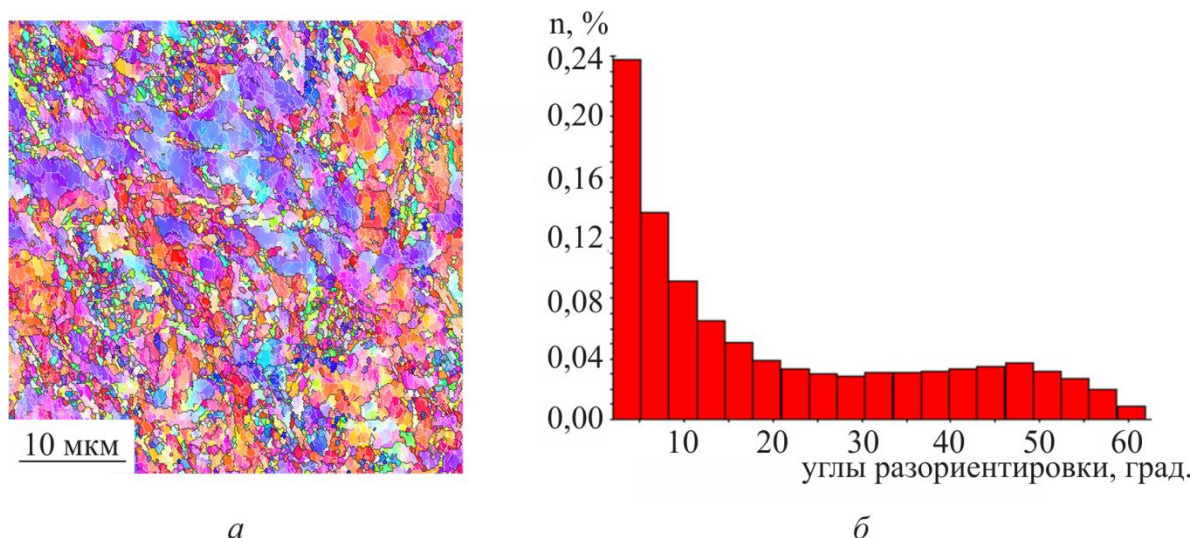


Рис. 2. Структура после ДКУП ($V=300$ м/с, $N=4$) в обратно отражённых электронах – СЭМ (*a*) и гистограмма распределения углов разориентировки кристаллитов (*б*)

Исследование эволюции разных деформационных структур при изохронных отжигах (1 и 2 ч) в диапазоне температур 200–400 °С проводилось путём сопоставления данных EBSD-анализа и измерений микротвёрдости .

На рис. 3 представлены графики изменения микротвёрдости в процессе отжигов сплава с разным типом СМК-структуры.

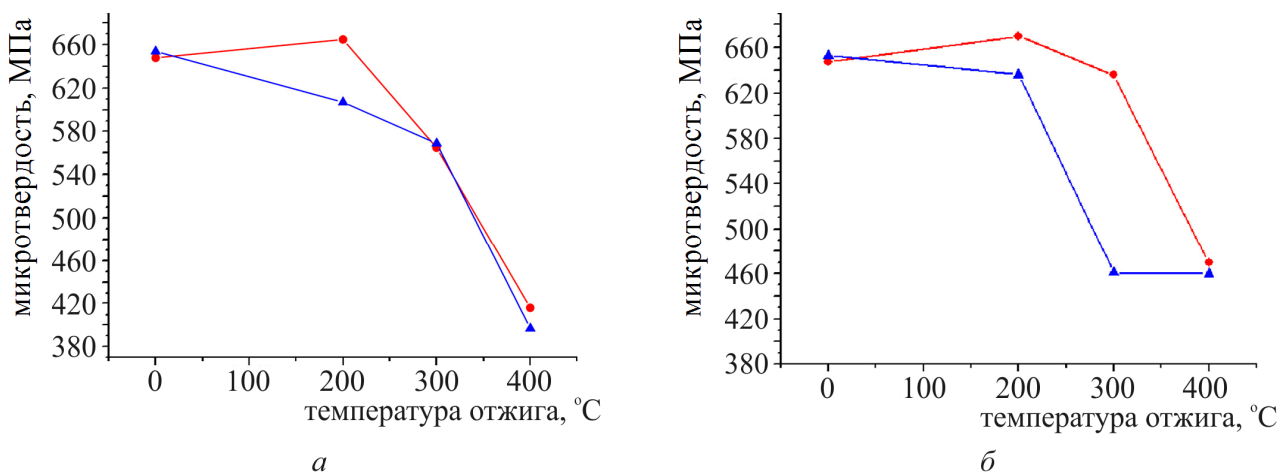


Рис. 3 Изменение микротвёрдости при отжиге сплава, деформированного при разных режимах динамического прессования (● – $N=1$; ▲ – $N=4$): *a* – время выдержки 1 ч; *б* – время выдержки 2 ч



Установлено, что материал после ДКУП сохраняет высокую твёрдость (640–580 МПа) до температуры нагрева 300 °С (1 ч), причём небольшое падение твёрдости в сплаве, деформированном многократным динамическим прессованием, начинается уже после отжига 200 °С, в то время как однопроходный образец более устойчив к такому нагреву. При 400 °С твёрдость материала независимо от предыстории их обработки падает до 400–440 МПа. Увеличение времени отжига до двух часов подтвердило влияние исходной структуры на устойчивость упрочнения. Как следует из графиков, представленных на рис. 3 б, образец, СМК-структура которого сформирована механизмом динамической рекристаллизации, резко разупрочняется при нагреве до 200 °С, в то время как образец с фрагментированной структурой демонстрирует высокие значения твёрдости и после отжига на 100 °С выше. При 400 °С значения микротвёрдости совпадают.

Известно, что на величину микротвёрдости материала влияют такие факторы, как размер зерна (зернограничное упрочнение) и наклёп (структурное упрочнение). Ниже приведены результаты, позволяющие оценить вклад каждого слагаемого. Учитывая, что данный сплав является термически неупрочняемым материалом, твёрдорастворное и дисперсионное упрочнения оцениваться не будут.

Изменение микроискажений решётки матрицы, отражающее уровень её напряжённого состояния, определяли по уширению рентгеновской линии $(331)_\alpha$ Al матрицы (рис. 4). Уширение рентгеновского пика с ростом температуры отжига более резко изменяется для образца после одного прохода ДКУП, так как в более неравновесной и дефектной структуре, сформированной механизмом фрагментации, процессы релаксации идут быстрее.

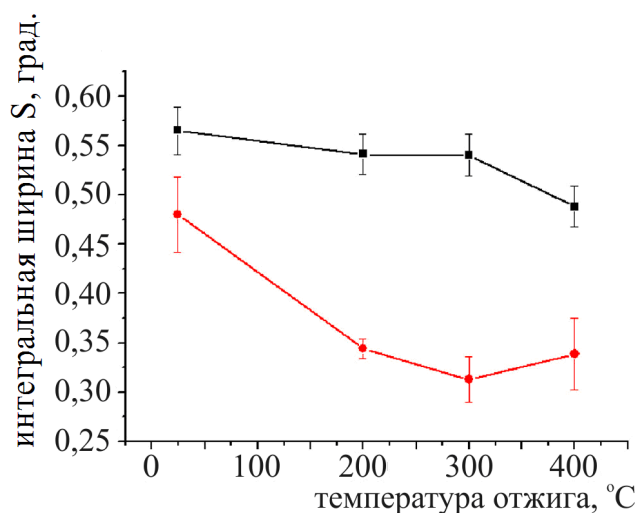


Рис. 4. Изменение интегральной ширины линии $(331)_\alpha$ Al матрицы от температуры отжига деформированного сплава (● – N=1; ■ – N=4)

Для определения стабильности размера зерна при нагреве СМК-структур и оценки эволюции типов границ зёрен применён метод EBSD с использованием СЭМ.

Изменения этих характеристик после нагрева до 400 °С в образце после одного цикла ДКУП показаны на рисунке 5 (а–в).

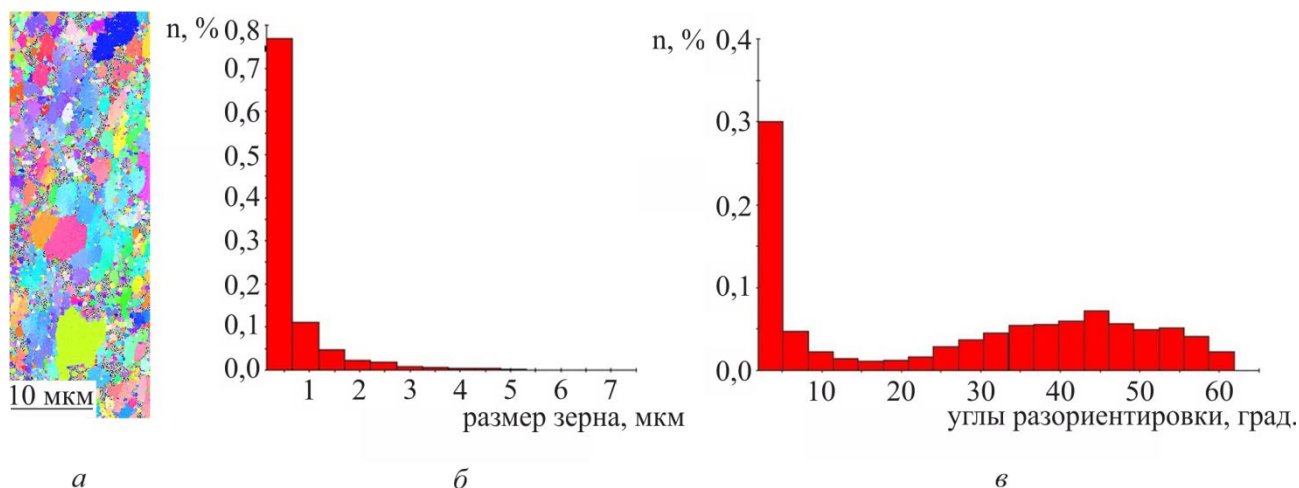


Рис. 5. Микроструктура отожжённого ДКУП образца (N=1) в обратно отражённых электронах (а); гистограммы распределения зёрен по размерам (б) и углов разориентировки зёрен (в)

По этим данным средний размер зерна составил 650 нм, а соотношение малоугловых и большеугловых (с разориентировкой более 15 градусов) границ зёрен – 40/60. При сравнении с оценкой среднего размера зёренно-субзёренной структуры до отжига, по данным ПЭМ (600 нм), можно считать, что после 1-часового отжига сохраняется субмикроструктурное состояние материала. Структура по своим морфологическим признакам неравномерная, т. е. участки с высокой плотностью дислокаций (рис 6 а) сочетаются с “чистыми” зёрнами, имеющими чёткие 120-градусные границы (рис.6 б).

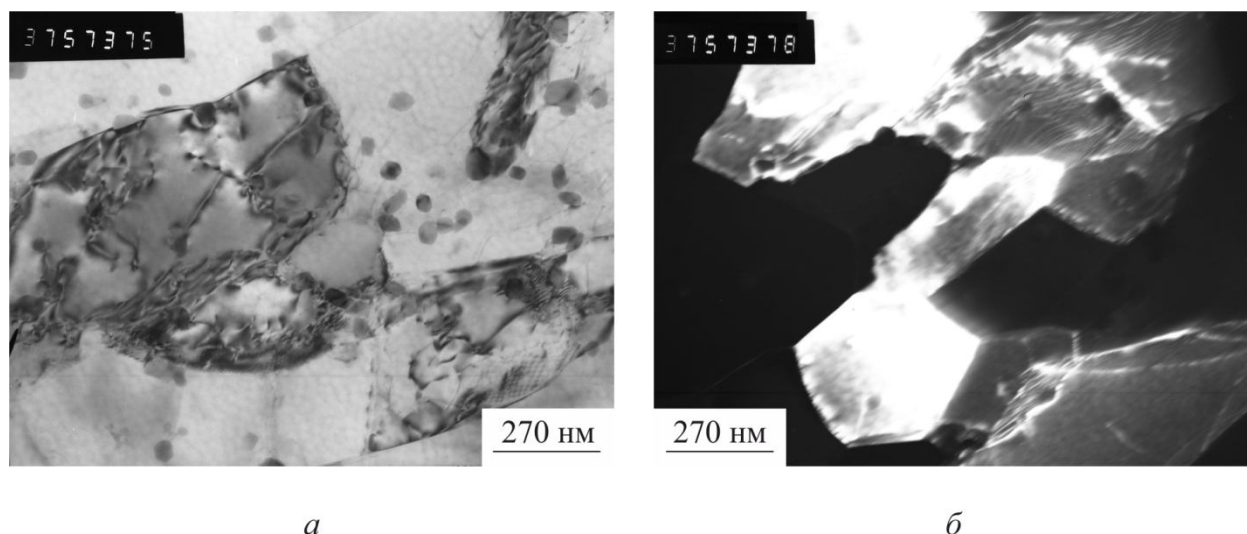


Рис. 6. Микроструктура сплава (V=300 м/с N=1) после отжига (400 °С, время выдержки 1 ч): а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе матрицы (022)_{Al}

Иная ситуация наблюдается при нагреве образца после 4 циклов прессования. При 400 °С в сплаве преобладает бимодальная структура (рис. 7 а, б). Средний размер мелких зёрен составляет 325–350 нм, а крупные зёрна вырастают до десятков микрометров.

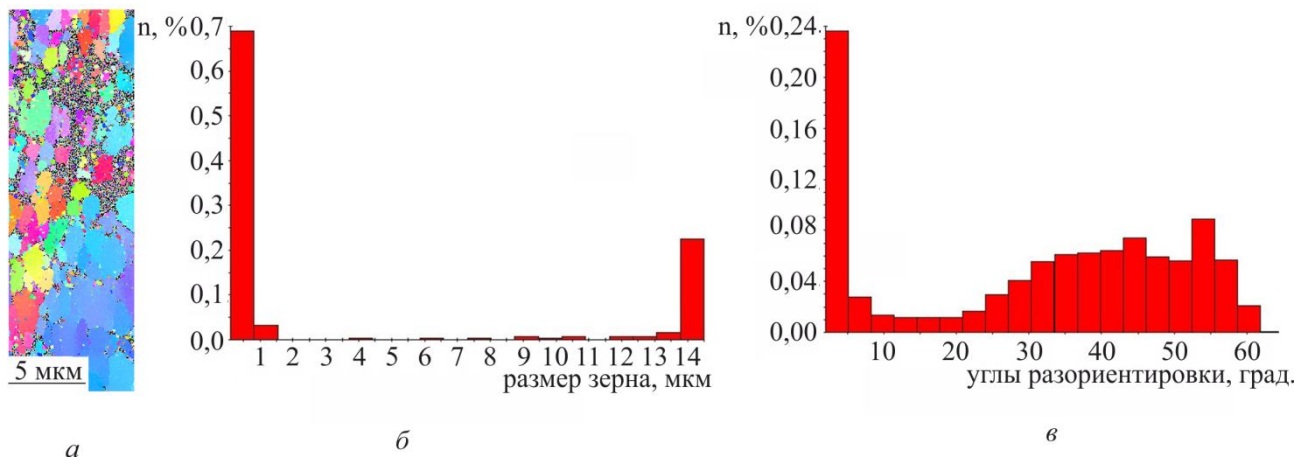


Рис. 7. Микроструктура отожжённого ДКУП образца (N=4) в обратно отражённых электронах (а); гистограммы распределения зёрен по размерам (б) и углов разориентировки зёрен (в)

Рис. 7 в иллюстрирует соотношение малоугловых и большеугловых границ, наблюдаемых в структуре отожжённого образца. Если их сравнить с данными рис. 2 б, то получается, что после отжига доля МУГ в структуре сплава уменьшается почти вдвое, а доля БУГ возрастает до 72 %.

Таким образом, наибольшая стабильность размера зерна при отжиге выявлена в материале после одного цикла ДКУП, структура которого сформирована механизмом фрагментации. Сравнение морфологии структурных характеристик этого образца после деформации и после отжига позволяет заключить, что при нагреве основным постдеформационным процессом является возврат неравновесных границ и аннигиляция дефектов. Высокое зернограничное упрочнение компенсирует частичную релаксацию напряжений и сохраняет высокие значения твёрдости при последующей после ДКУП термической обработке.

В образце, полученном четырёхкратным прессованием, наряду с возвратом наблюдается миграция неравновесных границ и аномальный рост зёрен, причём последний при температурах отжига выше 200 °С становится преобладающим релаксационным процессом. Падение твёрдости материала с такой структурой происходит в основном за счёт снижения зернограничного упрочнения. Важно отметить, что такой необычный характер роста зёрен при отжиге является отличительной чертой структуры, образованной интенсивной пластической деформацией [8,9].

4. Заключение

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии изучена термическая стабильность структуры и свойств сплава АМц в субмикроструктурном состоянии, полученном динамическим прессованием. Показано, что зёрно-субзёрно-структура, со средним размером 600 нм, стабильна при нагреве до 400 °С.

Построены температурные зависимости твёрдости материала для разных структурных состояний и установлено, что деформированный материал сохраняет высокую твёрдость 640–580 МПа при одночасовом отжиге до 300 °С.

Проанализированы причины термической устойчивости упрочнения субмикроструктурного сплава. Показано, что снижение твёрдости сплава с фрагментированной структурой происходит за счёт уменьшения вклада от структурного упрочнения. Разупрочнение СМК-структуры, полученной динамической рекристаллизацией, происходит в основном за счёт уменьшения зернограничной составляющей.



Благодарность

Электронно-микроскопические исследования выполнены в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов».

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Уральского Отделения РАН (проект №15-17-2-9).

Литература

1. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, Yu. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // JOM. – 2006. – Vol. 58, iss. 4. – P. 33–43. – DOI: 10.1007/s11837-006-0213-7.
2. Strength of commercial aluminum alloys after equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP processing / M. Yu. Murashkin, M. V. Markushev, Yu. V. Ivanisenko, R. Z. Valiev // Solid State Phenomena. – 2006. – Vol. 114. – P. 91–96. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.114.91.
3. Способ динамической обработки материалов : пат. 2283717 Рос. Федерации / Шорохов Е. В., Жгилев И. Н., Валиев Р. З. – № 2004131484/02; заявл. 28.10.04; опубл. 20.09.06, Бюл. № 26. – 5 с.
4. Evolution of the Structure Formation during Dynamic Pressing of the AMts alloy / I. G. Brodova, I. G. Shirinkina, T. I. Yablonskikh, V. V. Astafev, O. V. Antonova, E. V. Shorokhov, I. N. Zhgilev // The Physics of Metals and Metallography. – 2008. – Vol. 105, iss. 6. – P. 594–601. DOI: 10.1134/S0031918X08060100.
5. Бродова И. Г., Петрова А. Н., Ширинкина И. Г. Сравнение закономерностей формирования структуры алюминиевых сплавов при большой и интенсивной пластической деформации // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 11. – С. 1378–1383.
6. Andrievski R. A. The thermal stability of the consolidated metallic nanomaterials // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 83, no. 4. – P. 365–375. – DOI: 10.1070/RC2014v083n04ABEH004405.
7. Rybin V. V., Zolotarevskii N. Yu., Ushanova E. A. Fragmentation of crystals upon deformation twinning and dynamic recrystallization // The Physics of Metals and Metallography. – 2015. – Vol. 116, iss. 7. – P. 730–744. – DOI: 10.1134/S0031918X1507011X.
8. Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – 3-е изд. – М. : МИСиС, 2005. – 432 с.
9. High-strength state of a nanostructured aluminum alloy produced by severe plastic deformation / I. N. Sabirov, N. F. Yunusova, R. K. Islamgaliev, R. Z. Valiev // The Physics of Metals and Metallography. – 2002. – Vol. 93, iss. 1. – P. 94–99.
10. Degtyarev M. V., Voronova L. M., Chashchukhina T. I. Grain growth upon annealing of armco iron with various ultrafine-grained structures produced by high-pressure torsion deformation // The Physics of Metals and Metallography. – 2005. – Vol. 99, iss. 3. – P. 276–285.



PECULIARITIES OF RADIATION-INDUCED PROCESSES IN THE Cr-Ni-Mo AUSTENITIC STEELS STUDIED BY NEUTRON DIFFRACTION

V. I. Voronin, V. L. Arbuzov, V. I. Bobrovskii*, S. E. Danilov, K. A. Kozlov, N. V. Proskurnina, V. V. Sagaradze

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: brodova@imp.uran.ru; address for correspondence: 620990, ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3745244; fax: +7 343 3745244

Understanding the mechanisms of radiation-induced phenomena in FCC-materials is of fundamental significance for the development of new austenitic reactor steels. An important role in these phenomena, along with the crystal structure and chemical composition of the matrix, belongs to doping elements and the microstructure of the material. In this paper, peculiarities of competing processes that proceed under fast neutron irradiation in Cr-Ni-Mo steels doped with Ti are studied by means of neutron diffraction. It is demonstrated that, on the one hand, new Ni₃Ti γ' -phase particles are formed and, on the other hand, they dissolve to form interstitial Ti atoms. Besides, there is radiation-induced relaxation of microscopic stresses, which, in the case of large neutron fluences, overlaps with additional microstresses resulting from the accumulation of radiation-induced defects. The observed effects agree with the results we obtained for other austenitic steels.

Keywords: austenitic reactor steels, radiation damages, defects, radiation-induced processes, doping, neutron diffraction.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.080-089

References

1. Zeman A., Kaiser R., Inozemtsev V., Beatty R.L. IAEA activities on coordinated research of structural materials for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, vol. 428, iss. 1–3. – P. 3–5. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.024.
2. Voevodin V.N., Neklyudov I.M. *Problems of radiation resistance of structural materials in nuclear power engineering. Visnik Kharkivskogo Universitetu. Ser. Fizika*, 2006, no.746, iss.4, pp. 3–22. (In Russian).
3. Okita T., Wolfer W.G., Garner F.A., and Sekimura N. Effects of titanium additions to austenitic ternary alloys on microstructural evolution and void swelling. *Philosophical Magazine*, 2005, vol. 85, iss. 18, pp. 2033–2048. DOI: 10.1080/14786430412331331871.
4. David C., Panigrahi B.K., Balaji S., Balamurugan A.K., Nair K.G.M., Amarendra G., Sundar C.S., Baldev R. A study of the effect of titanium on the void swelling behavior of D9 steels by ion beam simulation. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, vol. 383, iss. 1–2, pp.132–136. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.08.049.
5. Sagaradze V.V., Goshchitskii B.N., Volkova E.G., Voronin V.I., Berger I.F., and Uvarov A.I. Evolution of the Microstructure and Microstresses in the 40Kh4G18F2 Steel upon Carbide Aging. *Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 111, iss. 1, pp. 80–90. DOI: 10.1134/S0031918X1101011X.
6. Sagaradze V.V., Voronin V.I., Berger I.F., Volkova E.G., Goshchitskii B.N. Evolution of the microstructure and microdistortions in the austenitic Cr-Ni-Ti steel during aging. *Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 12, iss. 5, pp. 517–525. DOI: 10.1134/S0031918X11050279.



7. Sagaradze V.V., Nalesnik V.M., Lapin S.S., Aliabev V.M. Precipitation hardening and radiation damageability of austenitic stainless steels. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, vol. 202, iss. 1–2, pp.137–144. DOI: 10.1016/0022-3115(93)90036-X.
8. Krivoglaz M.A. *X-ray and neutron diffraction in nonideal crystals*. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag Publ., 1996, 466 p.
9. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter.*, 1993, vol.192, iss. 1–2, pp. 55–69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
10. Ungar T., Borbely A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, iss. 21, pp.3173–3175. DOI: 10.1063/1.117951.
11. Konobeevsky S.T. *Deistvie oblucheniya na materialy [Effect of Irradiation on Materials]*. M., Atomizdat Publ., 1967, 402 p. (In Russian).
12. Alab'yev V.M., Vologin V.G., Dubinin S.F., Lapin S.S., Parkhomenko V.D., Sagaradze V.V. Neutron diffraction and electron microscopic investigation of decomposition and radiation-induced ageing of Cr-Ni-Ti austenitic alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 1990, vol. 70, iss. 2. pp. 131–137.



Подана в журнал: 14.09.2015
УДК 669.15–194.56:620.183.6:539.2:620.181
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.080-089

НЕЙТРОННО-ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХРОМ-НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ АУСТЕНИТНЫХ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЯХ

В. И. Воронин, В. Л. Арбузов, В. И. Бобровский*, С. Е. Данилов, К. А. Козлов,
Н. В. Проскурнина, В. В. Сагарадзе

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: bobrovskii@imp.uran.ru; адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон / факс: +7 (343) 374-00-03

Понимание механизмов радиационно-индуцированных явлений в ГЦК материалах имеет фундаментальное значение для разработки новых аустенитных реакторных сталей. В этих явлениях помимо кристаллической структуры и химического состава матрицы важнейшую роль играют легирующие примеси и микроструктурное состояние материалов. В работе средствами нейтронографии вскрыты особенности конкурентных процессов, протекающих при облучении быстрыми нейтронами в легированных титаном хром-никель-молибденовых сталях. Показано, что, с одной стороны, происходит образование новых частиц γ' -фазы Ni_3Ti , а с другой – идет их растворение с образованием междоузельных атомов титана. Также протекают процессы радиационно-стимулированной релаксации микронапряжений, перекрывающиеся в случае больших нейтронных флюенсов возникновением дополнительных микронапряжений вследствие накопления радиационных дефектов. Наблюдавшиеся эффекты согласуются с результатами, полученными авторами для других аустенитных сталей.

Ключевые слова: аустенитные реакторные стали, радиационно-индуцированные процессы, легирование, нейтронная дифракция.

1. Введение

Разработка и производство конструкционных материалов для ядерных и термоядерных реакторов, удовлетворяющих жестким условиям эксплуатации в полях интенсивного реакторного облучения, представляет собой весьма актуальную и серьезную проблему [1,2]. Для оптимального выбора и определения направлений поисков перспективных материалов для атомной энергетики необходимо понимание особенностей формирования как их исходной микроструктуры в процессе технологических обработок, так и процессов и механизмов взаимодействия быстрых нейтронов с веществом. В настоящее время в качестве кандидатных материалов для быстрых реакторов исследуются различные типы сталей: ферритные, ферритно-мартенситные, аустенитные. В данной работе объектом наших исследований выбрана аустенитная реакторная сталь X16Ni15M3Ti. Это связано с сохраняющимся в мире высоким интересом к поиску способов улучшения свойств реакторных аустенитных сталей, поскольку эти материалы технологичны, обладают большим запасом пластичности и вязкости, хотя и имеют меньшее сопротивление вакансионному распуханию при высокодозном нейтронном облучении, чем стали с ОЦК решеткой.

Основными методами повышения радиационной стойкости реакторных сталей являются легирование их различными химическими элементами, а также термомеханические обработки, в результате чего в материале формируются системы ловушек, на которых проис-



ходит рекомбинация точечных радиационных дефектов. Понимание строения таких систем и механизмов их функционирования дает ключ к созданию радиационно-стойких материалов.

Титан в настоящее время является одним из основных легирующих элементов аустенитных нержавеющей сталей. Ранее было установлено, что при внедрении Ti в аустенитную матрицу имеет место формирование наноразмерных карбидных выделений TiC, сдерживающих радиационно-индуцированное вакансионное распухание [3, 4]. В процессе формирования этих выделений важную роль играют дислокации, и, как следствие, возникает необходимость тщательного подбора режимов предварительной термомеханической обработки материала и их контроля. Подобные процессы (но с карбидами ванадия) мы наблюдали ранее в высокоуглеродистой аустенитной стали 40X4Г18Ф2 [5] и в стали H26X5T3, где формировались наночастицы γ' -фазы Ni_3Ti [6], которые, как было показано в [7], также могут сдерживать радиационно-индуцированное распухание материалов.

Основными достоинствами нейтронографии как метода исследования наших объектов являются:

- глубина сканирования исследуемого материала намного превышает возможности других методов;
- одновременно измеряются средняя по объему деформация решетки и микронапряжения в пределах зерен;
- определяется кристаллографическая анизотропия деформаций;
- в случае многофазного материала определяются напряжения для каждой фазы;
- одновременно с внутренними напряжениями могут быть определены текстура материала, средние размеры когерентно рассеивающих областей и фазовый состав. В частности, нейтронографический анализ интерметаллида Ni_3Ti в подобных сплавах более предпочтителен, чем электронно-микроскопический или рентгеновский, поскольку ядерные амплитуды когерентного рассеяния нейтронов для никеля и титана имеют разные знаки.

Эти достоинства проявились при исследовании образцов стали X16H15M3T1. Конкретной целью этих экспериментов было отследить возможные изменения фазового состава материала, параметра решетки ГЦК-матрицы и возникающих в ней при обработках и облучении микроискажений.

2. Материал и методика

В работе исследуется аустенитная реакторная сталь X16H15M3T1. Химический состав стали: Cr – 16 %; Ni – 15 %; Mo – 2,5 %; Ti – 1,02 %; Si – 0,5 %; Mn – 0,38 %; C – 0,03 %; Fe – остальное.

После выплавки и гомогенизирующего высокотемпературного отжига (1100 °С) образцы были закалены в воду, отпущены при 450 °С, а затем состарены при температурах 600 и 700 °С в течение нескольких часов (от 1 до 12). Далее из обработанных таким образом заготовок были вырезаны цилиндрические образцы для нейтронографических исследований (диаметром 6 мм, длиной 40 мм). Облучение образцов флюенсом $1,2 \times 10^{20}$ н/см² при температуре ~ 80 °С проводили в «мокрых» облучательных каналах исследовательского ядерного реактора ИВВ–2М. Величина плотности потока быстрых нейтронов энергией $E_n \geq 0,1$ МэВ в «мокром» канале равна $2,23 \times 10^{14}$ н/см²сек⁻¹.

Нейтронно-дифракционные исследования выполнялись на дифрактометре высокого разрешения D–7A ($\Delta d/d=0,2\%$) Нейтронного материаловедческого комплекса ИФМ УрО РАН на реакторе ИВВ–2М.

3. Результаты и обсуждение

На нейтронограммах всех образцов X16H15M3T1 наблюдались только пики ГЦК твердого раствора. Для примера на рис.1 приведена нейтронограмма исходного закаленного образца.

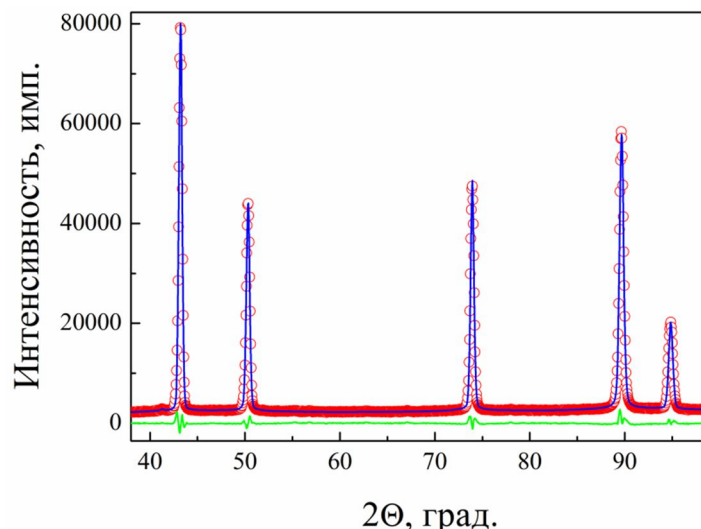


Рис. 1. Нейтронограмма образца стали X16N15M3T1 при комнатной температуре: точки – экспериментальные данные; огибающая синяя линия – расчет; нижняя зеленая линия – разностная кривая между экспериментом и расчетом

Однако профильный анализ обнаружил небольшое уширение рефлексов. На рис.2 показан экспериментальный профиль рефлекса (311) и теоретический профиль исходного закаленного (принимаемого за эталон) образца. Видно, что экспериментальный рефлекс уширен и возникли «крылья», т.е. изменилась форма пика. Такие изменения, согласно теории рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов [8], указывают на существование микронапряжений в объеме образца.

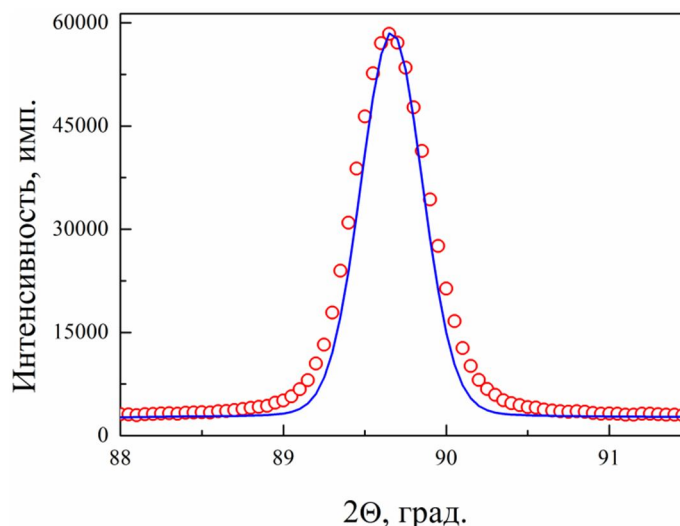


Рис. 2. Рефлекс (311) образца стали X16N15M3T1: красные кружки – эксперимент; синяя линия – теоретический расчет эталона

Поэтому для обработки всего профиля нейтронограмм мы использовали компьютерную программу FulProf [9], которая позволяет рассчитать величину микронапряжений с использованием эталонной функции разрешения дифрактометра.

Анализ полученных экспериментальных нейтронограмм показал, что с увеличением времени старения при двух температурах 600 °С и 700 °С уменьшается параметр решетки, но различным образом. Основное изменение при температуре 600 °С происходит в первый час, затем величина параметра практически не изменяется. При 700 °С максимальное падение па-



раметра происходит после 6-часового отжига, а при дальнейшем немного увеличивается. Зависимости этих величин приведены на рис. 3.

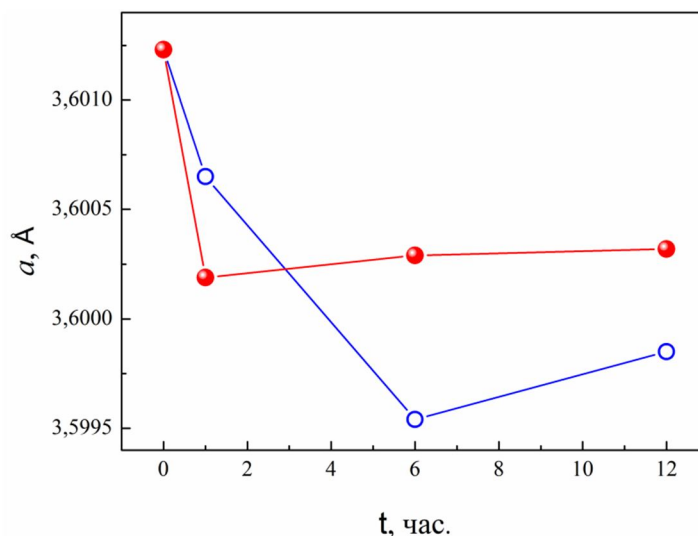


Рис. 3. Зависимость параметра ГЦК-решетки стали X16N15M3T1 от времени старения при температурах 600 °С (красный цвет) и 700 °С (синий цвет)

Также было обнаружено, что с увеличением времени старения при обеих температурах изменяются величины микроискажений (рис. 4) и, соответственно, связанных с ними модулями упругости микронапряжений. Но, в отличие от параметра решетки, основное падение микроискажений после часового отжига наблюдается сразу в обоих образцах. При этом, однако, после 12-часового отжига при температуре 700 °С вновь наблюдается их рост. Отметим, что на рис. 4. представлены усредненные величины микроискажений, хотя более прецизионные исследования показывают, что наблюдается некоторая анизотропия в уширениях рефлексов. Анизотропия уширения может быть связана с возникновением дислокационной структуры в образцах [10], возникшей в процессе исходной термомеханической обработки материала. Подробный расчет плотности дислокаций предполагается в последующих исследованиях.

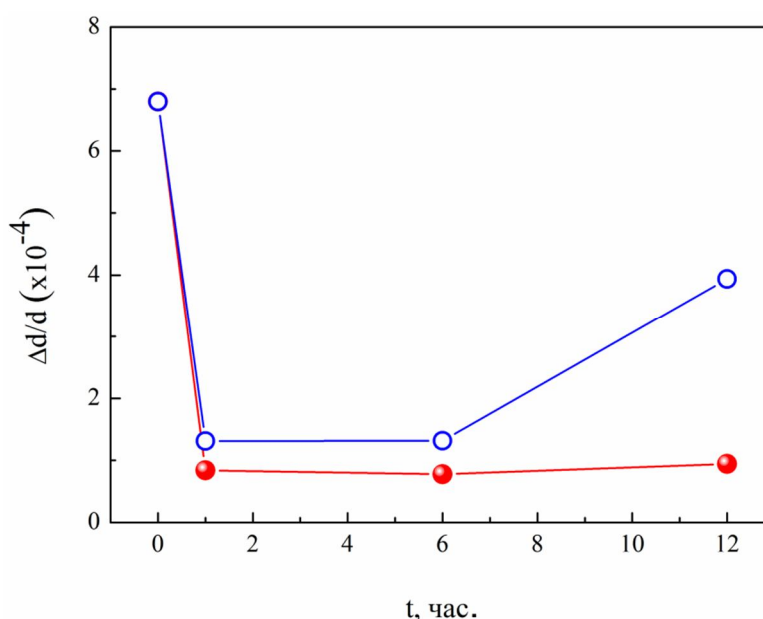


Рис. 4. Зависимость микроискажений в стали X16N15M3T1 от времени старения при температурах 600 °С (красный цвет) и 700 °С (синий цвет)



Как отмечено выше, семь образцов стали X16H15M3T1 с различной подготовкой (после закалки от 1100 °С и отпуска при 450 °С, после закалки и старения при 600 °С и 700 °С в течение 1; 6 и 12 ч) были облучены быстрыми нейтронами в канале реактора ИВВ–2М при температуре ~ 80 °С флюенсом $\Phi=1,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 5 для примера приведены нейтронограммы закаленного (исходного) образца стали X16H15M3T1 до и после облучения быстрыми нейтронами флюенсом $\Phi=12 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Из него видно, что после облучения быстрыми нейтронами наблюдается увеличение интенсивности фона, изменение углового положения рефлексов и понижение интенсивности рефлексов в больших углах рассеяния, которое характерно при увеличении амплитуды статических смещений атомов решетки из законных узлов. Аналогичные изменения наблюдаются и на других нейтронограммах облученных образцов.

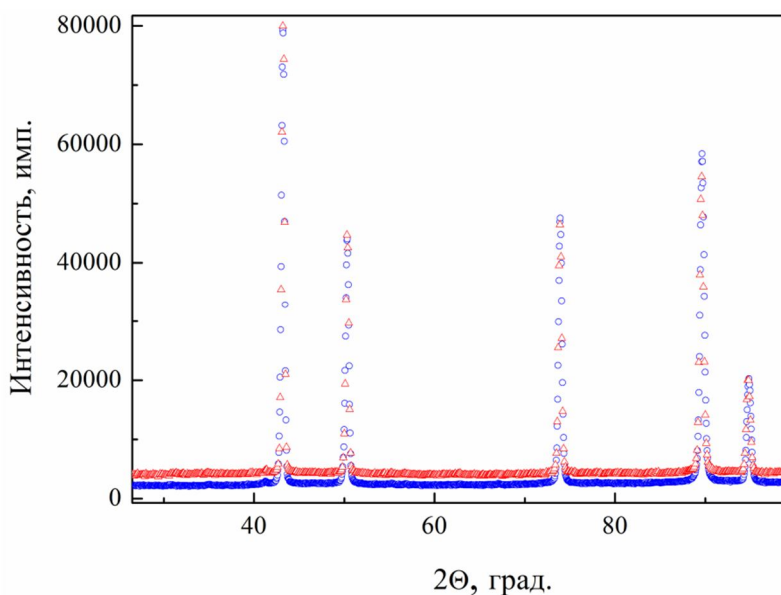


Рис. 5. Нейтронограммы закаленного образца стали X16H15M3T1 до (синие кружки) и после облучения (красные треугольники)

Для получения прецизионной информации о структурных параметрах мы прибегли к профильному анализу полных нейтронограмм, результаты которого представлены в таблице.

Структурные параметры ГЦК-матрицы стали X16H15M3T1 в зависимости от времени старения, температуры старения и облучения быстрыми нейтронами (a – параметр решетки; $\Delta d/d$ – микроискажения; B – тепловой фактор)

Время, ч	0		1		6		12	
	0	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,2
Флюенс (10^{20} см^{-2})								
<i>Температура старения 600 °С</i>								
$a, \text{ \AA}$	3,60121	3,59713	3,60019	3,59650	3,60029	3,59748	3,59985	3,59872
$\Delta d/d (10^{-4})$	5,87	4,45	0,0	1,28	0,0	2,45	0,0	2,24
$B, \text{ \AA}^2$	0,39(1)	0,58(2)	0,35(1)	0,58(2)	0,29(1)	0,56(2)	0,31(1)	0,66(2)
$\Delta a, \text{ \AA}$		0,00408		0,00369		0,00281		0,00113
<i>Температура старения 700 °С</i>								
$a, \text{ \AA}$	3,60121	3,59713	3,60064	3,59789	3,59955	3,59612	3,59985	3,59920
$\Delta d/d (10^{-4})$	5,8746	4,45	0,3479	1,5523	0,3089	1,3445	0,0	0,8304
$B, \text{ \AA}^2$	0,39(1)	0,58(2)	0,33(1)	1,00(3)	0,32(1)	0,35(3)	0,33(1)	1,04(2)
$\Delta a, \text{ \AA}$		0,00408		0,00275		0,00353		0,00065



Из таблицы видно, что, во-первых, параметр решетки уменьшается в целом как после временной выдержки при температурах, так и после облучения быстрыми нейтронами. Во-вторых, величины тепловых параметров после температурных отжигов остаются примерно равными для всех образцов. Но в облученных образцах мы наблюдаем увеличение их значений. Этот факт указывает на возникновение в облученных образцах некоррелированных статических смещений атомов решетки из своих законных узлов. Наконец, мы видим уменьшение микронапряжений, которые имели значительную величину в исходном образце, после облучения, тогда как в образцах, термически обработанных, наоборот, наблюдается либо возникновение микронапряжений в объемах, либо возрастание их величин.

В исходном образце мы наблюдали, с одной стороны, однофазный твердый ГЦК раствор, а с другой стороны, анизотропное уширение рефлексов. По-видимому, это означает полное растворение легирующих атомов в решетке железа и образование дислокационной структуры, вызывающее это анизотропное уширение. При температурной обработке дислокации разрушаются, что приводит к сужению рефлексов и, соответственно, понижению или исчезновению внутренних микронапряжений. Небольшое уменьшение параметра решетки можно отнести к отжигу межузельных атомов. Уход титана из решетки маловероятен, т.к. по оценке выход титана (1 %) из узлов должен приводить к падению параметра решетки примерно на $0,005 \text{ \AA}$, тогда как эксперимент дает максимум $0,0015 \text{ \AA}$, т.е. величину в три раза меньше.

Иная картина наблюдается при облучении быстрыми нейтронами. Известно, что в процессе облучения материал подвергается комплексному воздействию: облучению быстрыми нейтронами различной энергии, а также температуры. В результате этого происходит изменение внутренних микронапряжений, могут выделяться или исчезать мелкодисперсные включения, а также увеличиваться или уменьшаться плотность дислокаций. Мы обнаружили, что при облучении исходного образца стали X16H15M3T1 флюенсом $1,2 \times 10^{20} \text{ н/см}^2$ параметр решетки уменьшился. Такое поведение в работе [11] объяснялось разной подвижностью межузельных атомов и вакансий. При невысоких температурах облучения (у нас $80 \text{ }^\circ\text{C}$) вакансии остаются неподвижными, тогда как подвижность межузельных атомов высока, и они в процессе облучения могут образовывать кластеры или выходить на границы зерен, поглощаться другими дефектами и т.п. Такие процессы приводят к уменьшению влияния межузельных атомов на расширение решетки, а отрицательный вклад вакансий, наоборот, увеличивается, понижая объем ячейки. В нашем случае, дополнительное уменьшение параметра решетки может быть связано также с процессами выпадения под облучением из твердого раствора наночастиц $(\text{Fe/Cr})_3\text{Ti}$, эффектом, обнаруженным в сталях, обогащенных титаном [6, 12], и обусловленным тем, что атомы титана имеют больший размер, чем атомы железа. На нейтронограмме образца X16H15M3T1, облученного высоким флюенсом $1,2 \times 10^{20} \text{ н/см}^2$, наблюдается небольшое уширение рефлексов. Угловая зависимость уширения рефлексов указывает на то, что оно вызвано возникновением микронапряжений в объеме образца, источником которых, согласно теории рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов на несовершенствах в кристалле, развитой в работах М. Кривоглаза [8], как раз могут быть выпавшие наночастицы. Вероятно, с этими двумя механизмами и связано уменьшение параметров при облучении.

На нейтронограммах облученных образцов мы наблюдаем также увеличение изотропного фона по сравнению с состаренными образцами. Это увеличение фона, по-видимому, связано с возникновением радиационных дефектов. В нашем случае одним из типов радиационных дефектов являются некоррелированные статические смещения атомов из своих законных мест в ячейке. Согласно теории рассеяния нейтронов, проявлением таких дефектов является уменьшение интенсивности рефлексов в дальних углах, подобное связанному с тепловыми колебаниями атомов. И действительно, при обработке нейтронограмм облученных образцов лучшее согласие между расчетом и экспериментом достигается при увеличе-



нии факторов Дебая – Валера (см таблицу). Его величина есть сумма вкладов тепловых колебаний и статических смещений атомов в решетке.

Таким образом, можно предположить два процесса, происходящих в облученных образцах. Первый – это уход большого по размерам атома внедрения (титана) из матрицы для образования γ' -фазы (Ni_3Ti), о чем свидетельствует уменьшение параметра решетки ГЦК-матрицы. Второй – образование новых междоузельных атомов титана в процессе растворения интерметаллидов Ni_3Ti при нейтронном облучении. Обратим внимание на высокую скорость падения параметра решетки с флюенсом в стали X16H15M3T1 с малым содержанием титана, хотя при старении этот параметр почти не изменяется (с точностью до 3 знака). Отсюда можно предположить, что все эти изменения параметра и его скорость обусловлены тем, что при облучении эффекту ухода атомов титана из решетки сопутствуют процессы формирования радиационных дефектов или «радиационно-стимулированные процессы разупорядочения», которых нет при термическом старении.

Такие фазовые превращения сказываются на структурном состоянии образцов, вызывая (увеличивая) или снимая (уменьшая) микронапряжения в объеме материала. В данном случае во всех образцах X16H15M3T1 с начальными незначительными микроискажениями мы видим возрастание их величин с ростом флюенса во всем исследованном интервале, в отличие от систем 40X4Г18Ф2, H26X5T3 [5,6] с достаточно большими исходными величинами внутренних напряжений, где при облучении небольшими флюенсами (до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$) наблюдается частичное снятие напряжений и более явно проявляются два конкурирующих процесса. Один – это радиационно-стимулированная релаксация микронапряжений, которая происходит в результате диффузии атомов и аннигиляции дислокаций, и эта релаксация аналогична процессам диффузионного отжига при термическом воздействии. Этот процесс приводит к понижению микроискажений в материале. Второй, альтернативный, процесс – это создание радиационных дефектов в виде точечных дефектов, их скоплений и кластеров, а также в виде дислокационных петель, что вызывает рост микроискажений решетки. При наличии больших внутренних напряжений при малых флюенсах преобладает радиационно-стимулированная диффузия, уменьшающая величину микронапряжений, что мы и наблюдаем на эксперименте. При больших флюенсах преобладающим является процесс создания радиационных дефектов, приводящих к возникновению дополнительных микронапряжений в образцах. Отметим, что при всех процессах, как при старении, так и облучении быстрыми нейтронами, эволюция микронапряжений зависит от типа выделяющихся частиц и их концентрации.

4. Заключение

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о развитии под нейтронным облучением конкурентных процессов в системе ГЦК-матрица – микровключения интерметаллидной γ' -фазы Ni_3Ti в низколегированной титаном аустенитной стали X16H15M3T1. С одной стороны, происходит образование новых частиц γ' -фазы, с другой – идет их растворение с образованием междоузельных атомов титана. При этом протекает также радиационно-стимулированная релаксация микронапряжений, перекрывающаяся в случае больших нейтронных флюенсов возникновением вследствие накопления радиационных дефектов дополнительных микронапряжений. Существенную роль при этом играет предыстория образцов (в нашем случае искусственное старение). Эти явления, по-видимому, носят в аустенитных реакторных сталях довольно универсальный характер, поскольку согласуются с полученными ранее авторами результатами для других аустенитных сталей. Очевидный интерес и важное значение имеет получение систематической информации при легировании таких материалов другими химическими элементами, включая весьма возможные синергетические эффекты совместного легирования.



Благодарность

Работа выполнена с использованием УНУ «НМК ИФМ» в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Поток», № 01201463334) при частичной поддержке УрО РАН (проект № 15-17-2-3).

Литература

1. IAEA activities on coordinated research of structural materials for advanced reactor systems / A. Zeman, R. Kaiser, V. Inozemtsev, R. L. Beatty // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 428, iss. 1–3. – P. 3–5. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.024.
2. Воеводин В. Н., Неклюдов И. М. Проблемы радиационной стойкости конструкционных материалов ядерной энергетики // *Вісник Харківського університету. Сер. Фізика*. – 2006. – № 746, вып. 4. – С. 3–22.
3. Effects of titanium additions to austenitic ternary alloys on microstructural evolution and void swelling / T. Okita, W. G. Wolfer, F. A. Garner, and N. Sekimura // *Philosophical Magazine*. – 2005. – Vol. 85, iss. 18. – P. 2033–2048. – DOI: 10.1080/14786430412331331871.
4. A study of the effect of titanium on the void swelling behavior of D9 steels by ion beam simulation / C. David, B. K. Panigrahi, S. Balaji, A. K. Balamurugan, K. G. M. Nair, G. Amarendra, C. S. Sundar, Raj Baldev // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – Vol. 383, iss. 1–2. – P.132–136. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.08.049.
5. Evolution of the Microstructure and Microstresses in the 40Kh4G18F2 Steel upon Carbide Aging / V. V. Sagaradze, B. N. Goshchitskii, E. G. Volkova, V. I. Voronin, I. F. Berger, and A. I. Uvarov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2011. – Vol. 111, iss. 1. – P. 80–90. – DOI: 10.1134/S0031918X1101011X.
6. Evolution of the microstructure and microdistortions in the austenitic Cr-Ni-Ti steel during aging / V. V. Sagaradze, V. I. Voronin, I. F. Berger, E. G. Volkova, B. N. Goshchitskii // *Physics of Metals and Metallography*. – 2011. – Vol. 12, iss. 5. – P. 517–525. – DOI: 10.1134/S0031918X11050279.
7. Precipitation hardening and radiation damageability of austenitic stainless steels / V. V. Sagaradze, V. M. Nalesnik, S. S. Lapin, V. M. Aliabev // *Journal of Nuclear Materials*. – 1993. – Vol. 202, iss. 1–2. – P.137–144. – DOI: 10.1016/0022-3115(93)90036-X.
8. Krivoglaz M. A. X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals. – Berlin, Heidelberg: Springer Verlag Publ., 1996. – 466 p.
9. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B: Condensed Matter*. – 1993. – Vol.192, iss. 1–2. – P. 55–69. – DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
10. Ungar T., Borbely A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69, iss. 21. – P. 3173–3175. – DOI: 10.1063/1.117951.
11. Конобеевский С. Т. Действие облучения на материалы. – М. : Атомиздат, 1967. – 402 с.
12. Neutron diffraction and electron microscopic investigation of decomposition and radiation-induced ageing of Cr-Ni-Ti austenitic alloys / V. M. Alab'yev, V. G. Vologin, S. F. Dubinin, S. S. Lapin, V. D. Parkhomenko, V. V. Sagaradze // *Physics of Metals and Metallography*. – 1990. – Vol. 70, iss. 2. – P. 131–137.



EFFECT OF IMPURITIES ON DYNAMIC RECRYSTALLIZATION IN COPPER DEFORMED IN BRIDGMAN ANVILS

D. K. Orlova, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, M. V. Degtyarev, Yu. G. Krasnoperova

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author e-mail: highpress@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783818

The structure of copper with a various content of impurities (0.01, 0.03, and 0.1 wt %) is studied after high pressure torsion at room temperature. It is shown that the content of impurities does not affect the true strain ($\epsilon = 2$) required for the onset of dynamic recrystallization (DR). It has been revealed that the temperature–strain-rate conditions ($\ln Z$), which were the same for copper of various purity, are responsible for the degree of the dynamic recrystallization completeness and the respective type of the formed structure. The correspondence between the range of $\ln Z$ and the structure type formed during deformation has been established. Impurity dragging prevents grain growth upon post-dynamic recrystallization and ensures the formation of a more dimensionally uniform structure at the stage of partial DR. At the stage of developed DR, the content of impurities in copper does not affect the grain size.

Keywords: severe plastic deformation, copper, temperature-compensated strain rate, dynamic recrystallization, postdynamic recrystallization, structure.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.090-098

References

1. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Nanostrukturnye materialy, poluchennye intensivnoi plasticheskoi deformatsiei* [Nanostructured Materials Produced by Severe Plastic Deformation]. Moscow, Logos Publ., 2000, 272p. (In Russian).
2. Andrievskiy R.A., Glezer A.M. Size effects in nanocrystalline materials: II. Mechanical and physical properties. *Physics of Metals and Metallography*, 2000, vol. 89, iss. 1, pp. 83–102.
3. Teplov V.A., Pilyugin V.P., Taluts G.G. Formation of dissipative structures and phase transitions in iron alloys upon shear under pressure. *Izvestiya RAN. Metally*, 1992, no. 2, pp. 109–115. (In Russian).
4. Noskova N.I., Mulyukov R.R. *Submikrokristallicheskie i nanokristallicheskie metally i splavy* [Submicrocrystalline and Nanocrystalline Metals and Alloys]. Ekaterinburg, UB RAS Publ., 2003, 279 p. (In Russian).
5. Popova E.N., Deryagina I.L., Valova-Zaharevskaya E.G., Stolbovsky A.V., Khlebova N.E., Pansyrny V.I. Specific Features of Interfaces in Cu-Nb Nanocomposites. *Defect and Diffusion Forum*, 2014, vol. 354, pp. 183–188. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.354.183.
6. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure deformation. *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, pp. 6039–6050. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.017.
7. Kaigorodova L.I., Rasposienko D.Yu., Pushin V.G., Pilyugin V.P., Smirnov S.V. Structure and mechanical properties of aging Al–Li–Cu–Zr–Sc–Ag alloy after severe plastic deformation by high-pressure torsion. *Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol.116, iss. 4, pp. 346–355. DOI: 10.1134/S0031918X15040080.
8. Shabashov V.A., Korshunov L.G., Sagaradze V.V., Kataeva N.V., Zamatovsky A.E., Litvinov A.V., Lyashkov K.A. Mossbauer analysis of deformation dissolution of the products of



- cellular decomposition in high-nitrogen chromium manganese austenite steel. *Philosophical Magazine*, 2014, vol. 94, pp. 668–682. DOI: 10.1080/14786435.2013.859758.
9. Zel'dovich V.I., Frolova N.Yu., Khomskaya I.V., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Nasonov P.A. Structure and microhardness of chromium-zirconium bronze subjected to severe plastic deformation by dynamic channel-angular pressing and rolling. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 5, pp. 465–470. DOI: 10.1134/S0031918X14050159.
 10. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Petrova A.N., Pilyugin V.P., Tolmachev T.P. Structure of an AMts aluminum alloy after high-pressure torsion in liquid nitrogen. *Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, iss. 8, pp. 667–671. DOI: 10.1134/S0031918X13080024.
 11. Smirnova N.A., Levit V.I., Pilyugin V.P., Kuznetsov R.I., Degtyarev M.V. Features of low-temperature recrystallization of nickel and copper. *Physics of Metals and Metallography*, 1986, vol. 62, iss. 3, pp. 140–144.
 12. Smirnov A.S., Konovalov A.V., Muizemnek O.Yu. Modelling and Simulation of Strain Resistance of Alloys Taking into Account Barrier Effects. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 1, pp. 61–72. Available at: URL: http://dream-journal.org/issues/2015-1/2015-1_18.html (accessed: 10.09.2015). DOI: 10.17804/2410-9908.2015.1.061-072.
 13. Chashchukhina T.I., Degtyarev M.V., Romanova M.Yu., Voronova L.M. Dynamic recrystallization in copper deformed by shear under pressure. *Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 98, pp. 639–647.
 14. Bernshtein M.L., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M., Prokoshkin S.D. *Diagrammy goryachey deformatsii, struktura i svoystva staley* [Hot Strain Diagrams, the Structure and Properties of Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1989, 544 p. (In Russian).
 15. Levit V.I., Smirnov M.A. *Vysokotemperaturnaya termomekhanicheskaya obrabotka austenitnykh staley i splavov* [High-Temperature Thermomechanical Treatment of Austenitic Steels and Alloys]. Chelyabinsk CSTU Publ., 1995, 276 p. (In Russian).
 16. Gorelik S.S. *Rekristallisatsiya metallov i splavov* [Recrystallization of Metals and Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 568 p. (In Russian).
 17. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Kopylov V.I. Establishment of Conformity between the true strain, hardness and size of the structural elements of iron and structural steel under severe plastic deformation in different ways. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 71–80. (In Russian).
 18. McQueen H. J. The production and utility of recovered dislocation substructures. *Metallurgical Transactions A*, 1977, vol. 8, iss. 6, pp. 807–824. DOI: 10.1007/BF02661562.
 19. Amirkhanov N.M., Islamgaliev R.K., Valiev R.Z. Thermal relaxation and grain growth upon isothermal annealing of ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation. *Physics of Metals and Metallography*, 1998, vol. 86, iss. 3, pp. 296–301.
 20. Saltykov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric Metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970, 375p. (In Russian).
 21. Novikov V.Yu. *Vtorichnaya rekristallizatsiya* [Secondary Recrystallization]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 128p. (In Russian).



Подана в журнал: 15.09.2015
УДК 539.374.2:620.186.5:669–174:669.3
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.090-098

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ДИНАМИЧЕСКУЮ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ В МЕДИ, ДЕФОРМИРОВАННОЙ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА

Д. К. Орлова, Т. И. Чашухина, Л. М. Воронова, М. В. Дегтярев, Ю. Г. Красноперова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: highpress@imp.uran.ru; адрес для переписки: ул. С.Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378–38–18

Проведено исследование структуры меди с различным (0,01; 0,03 и 0,1 мас. %) содержанием примесей, деформированной при комнатной температуре методом сдвига под давлением. Показано, что количество примесей не влияет на величину деформации ($\epsilon = 2$), необходимой для начала динамической рекристаллизации (ДР). Установлено, что полнота протекания динамической рекристаллизации и соответственно тип формирующейся структуры определяются температурно-скоростными условиями деформации ($\ln Z$), одинаковыми для меди разной степени чистоты. Выявлены интервалы $\ln Z$, отвечающего за тип структуры, формирующейся при деформации. Примесное торможение препятствует росту зерна при постдинамической рекристаллизации и способствует образованию более размерно однородной структуры на стадии частичной ДР. На стадии развитой ДР содержание примесей в меди не влияет на размер зерна.

Ключевые слова: деформация, медь, температурно-скомпенсированная скорость, динамическая рекристаллизация, постдинамическая рекристаллизация, структура.

1. Введение

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают металлические материалы, в которых в результате воздействия большой пластической деформации, высокого давления и температуры получено структурно-фазовое состояние, обеспечивающее новые уникальные механические и физические свойства – прочностные, пластические, диффузионные, электрические и магнитные [1, 2]. Одно из направлений получения уникального комплекса свойств – создание объемных субмикроструктурных и наноструктурированных материалов. Несмотря на успехи, достигнутые в получении и исследовании таких материалов, многие вопросы изучены далеко не достаточно и остаются дискуссионными. Созданию таких материалов препятствуют наступление стадии насыщения накопления дефектов при фрагментации [3], ограничивающего измельчение структуры, и низкая термическая стабильность получаемых структур [4], приводящая к потере уникальных свойств. Поэтому изучение разных режимов и методов деформационно-термической обработки различных исходных материалов представляется весьма актуальным. Медь входит в состав новых композиционных материалов типа Cu–Nb, получаемые в результате сильной пластической деформации прокаткой, волочением или экструзией. Это новые перспективные высокопрочные материалы, сочетающие исключительно высокую механическую прочность с низким электросопротивлением [5]. Для дальнейшего прогресса в области создания и применения этих композитов в промышленных масштабах необходимо более глубокое понимание эволюции структуры как композитов в целом, так и их составляющих при термомеханической обработке, выявление закономерностей формирования текстуры, зеренной структуры и особенностей структуры границ раздела, которые определяют уникальные прочностные характеристики таких композитов.



Большая пластическая деформация создает в материалах неравновесные структуры, приводя к изменению температуры, кинетики и полноты протекания структурных и фазовых превращений [6–10]. Так на 100–200 °С снижается температура рекристаллизации [11], что в ряде материалов при большой деформации может приводить к изменению структурообразующего процесса, например, деформационное упрочнение (наклеп) сменяется динамической рекристаллизацией (ДР). Такая смена структурообразующих процессов является важным фактором, определяющим конечную структуру и свойства обрабатываемого материала, поэтому учитывается при моделировании деформационного поведения материала [12].

Ранее было установлено, что ДР оказывает влияние на эволюцию структуры меди высокой чистоты (99,99 мас. %) в процессе деформации сдвигом под давлением при комнатной температуре [13]. Известно, что полнота протекания ДР определяется температурно-скоростными условиями деформации [14, 15]. Анализ температурно-скоростных условий деформации сдвигом под давлением позволил выявить стадийность структурообразования в условиях проявления ДР. Оказалось однако, что на формирование структуры высокочистой меди существенное влияние оказывает постдинамическая рекристаллизация (ПДР), приводящая к росту отдельных крупных зерен. Таким образом, структура меди высокой чистоты после окончания деформации продолжает непрерывно изменяться. Поэтому установить закономерности развития динамической рекристаллизации затруднительно. Известно, что легирование малым количеством примеси – эффективный способ торможения роста зерна [16]. Проведение деформации меди с разным содержанием примеси при температуре последующего вылеживания позволит выявить закономерности развития ДР и ПДР. Целью настоящей работы было исследование стадийности структурообразования в условиях проявления динамической рекристаллизации и роста зерна при ПДР в меди разной степени чистоты.

2. Материал и методика

Исследовали медь с разным содержанием примесей: особо чистую – 99,99 %, бескислородную марки М06 (99,97 %) и технической чистоты марки М1 (99,9 %). Деформацию проводили методом сдвига под давлением 6 ГПа с углами поворота подвижной наковальни 15, 45, 60, 90 и 180 градусов и 1, 5 и 10 оборотов. Образцы для деформации вырезали в виде дисков диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм.

Для расчета истинной деформации использовали формулу [17]:

$$e = e_{\text{сдвига}} + e_{\text{осадки}} = \ln \left(1 + \left[\frac{\varphi^* r_i}{h_{ir}} \right]^2 \right)^{0,5} + \ln \frac{h_0}{h_{ir}}, \quad (1)$$

где φ – угол поворота наковальни; r_i – расстояние от оси вращения; h_0 и h_{ir} – толщина образца до и после деформации на соответствующем r_i . Экспериментальная погрешность определения величины деформации составляла $\pm 0,2$ единицы истинной деформации. Максимальная деформация при сдвиге под давлением достигала $e=11$.

Формирование структуры при ДР идет в соответствии с температурой и скоростью деформации, совместное влияние которых учитывается параметром Зинера–Холломона (З–Х). На практике этот параметр представляют в виде [15, 18]

$$\ln Z = \ln \dot{\epsilon} + \Delta H / RT, \quad (2)$$

где $\dot{\epsilon}$ – истинная скорость деформации, c^{-1} ; $\Delta H = 107$ кДж/моль – энергия активации высокотемпературной деформации, для чистых металлов ее значение близко к энергии активации самодиффузии [19]; R – газовая постоянная; T – температура деформации, 300 К.

Скорость деформации рассчитывали по формуле:

$$\dot{\epsilon} = \Delta e / \Delta \tau, \quad (3)$$



где Δe – деформация, при которой произошло изменение структуры по сравнению с образцом, деформированным с меньшим углом поворота наковальни; Δt , с – время, за которое достигается соответствующее приращение степени деформации.

Структуру исследовали с помощью электронного микроскопа JEM 200СХ на расстоянии 1,5 мм от центра образцов. Размер элементов структуры определяли по электронно-микроскопическим светлопольным и темнопольным изображениям в рефлексе $(111)_\gamma$ по результатам более 200 измерений с погрешностью менее 10 % [20]. Строили гистограммы распределения элементов структуры по размерам, определяли максимальный (d_{max}) и средний (d_{cp}) размер элемента структуры, среднее квадратичное отклонение (σ) и коэффициент вариации линейных размеров зерен ($K = \sigma/d_{cp}$). Время после деформации до исследования структуры не превышало двух суток.

3. Результаты и их обсуждение

Сопоставление результатов расчета температурно-скоростных условий деформации (рис. 1) и исследования структуры (рис. 2 и 3) показало, что при увеличении угла поворота наковальни независимо от содержания примесей последовательность процессов структурообразования одинаковая. Деформация с углом поворота наковальни 15° проходит в условиях $\ln Z > 42$, электронно-микроскопическое исследование показало, что как в центре, так и на периферии образцов формируется однотипная структура горячего наклепа (рис. 2 а). Увеличение угла поворота наковальни до 45° приводит к снижению $\ln Z < 42$ и к началу ДР.

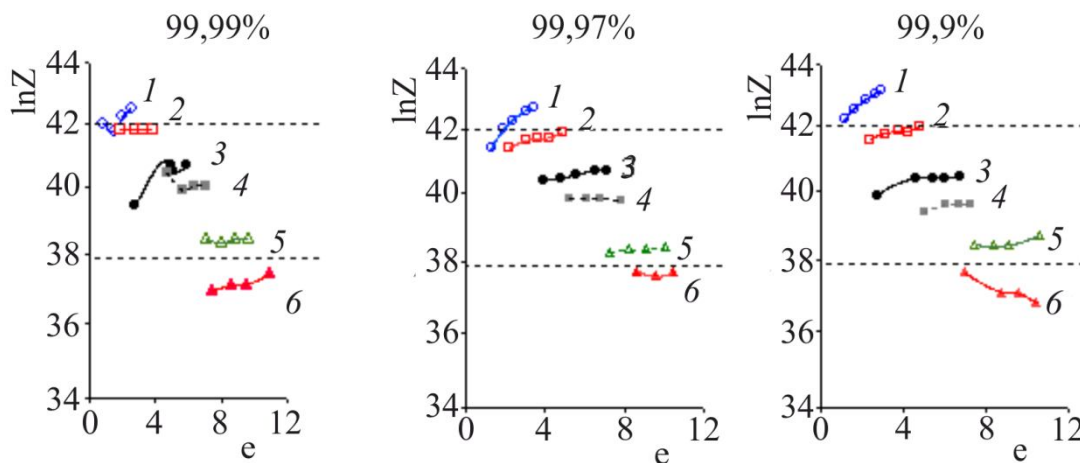


Рис.1 Температурно-скоростные условия деформации меди разной степени чистоты при деформации с различным углом поворота наковальни: 1 – 15° ; 2 – 45° ; 3 – 180° ; 4 – 1 оборот; 5 – 5 оборотов; 6 – 10 оборотов

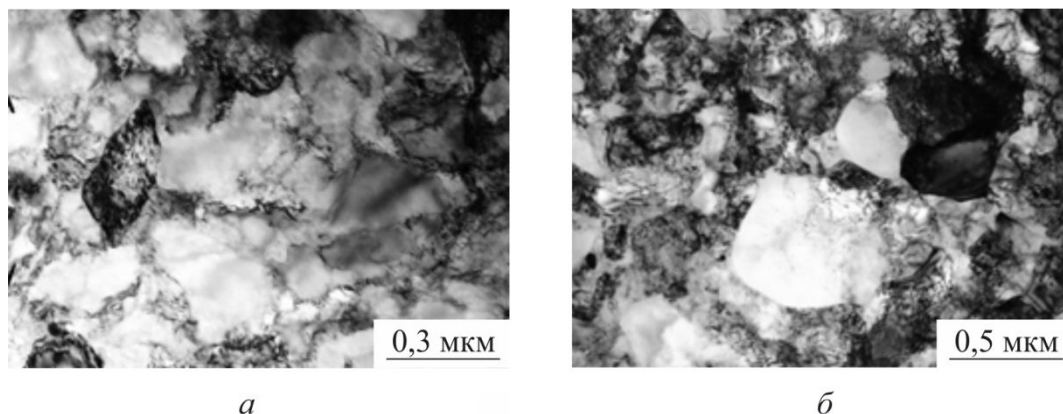


Рис. 2. Микроструктура особо чистой меди:

а – структура горячего наклепа $\ln Z > 42$; б – первые ДР зерна $40 < \ln Z < 42$



Об этом можно судить по появлению первых динамически рекристаллизованных зерен (рис. 2 б). Такие зерна отделены от матрицы высокоугловой границей и в зависимости от времени возникновения либо не содержат дислокаций, либо в них разрешаются отдельные дислокации. Истинная деформация, необходимая для начала ДР, не зависимо от чистоты меди составляет $e \geq 2$ (рис. 1). При деформации с углом поворота 180° ($\ln Z = 40$) процессы деформационного упрочнения и динамической рекристаллизации развиваются в равной степени. Структура, сформированная в этих условиях, наиболее неустойчива, поскольку в ней наряду с динамически рекристаллизованными зернами, еще не претерпевшими наклеп и поэтому содержащими низкую плотность дислокаций, присутствует деформированная матрица с высокой плотностью дефектов, в которой ДР еще не произошла. Такого типа структура сохраняется при $\ln Z > 38$. Стадия деформации в условиях $42 > \ln Z > 38$, таким образом, является стадией частичной ДР. В ходе деформации на 10 оборотов наковальни реализуется условие $\ln Z < 38$, и ДР охватывает весь объем образца. В результате формируется субмикрозеренная структура, в которой зерна содержат разную плотность дислокаций в зависимости от времени их образования – это стадия развитой ДР.

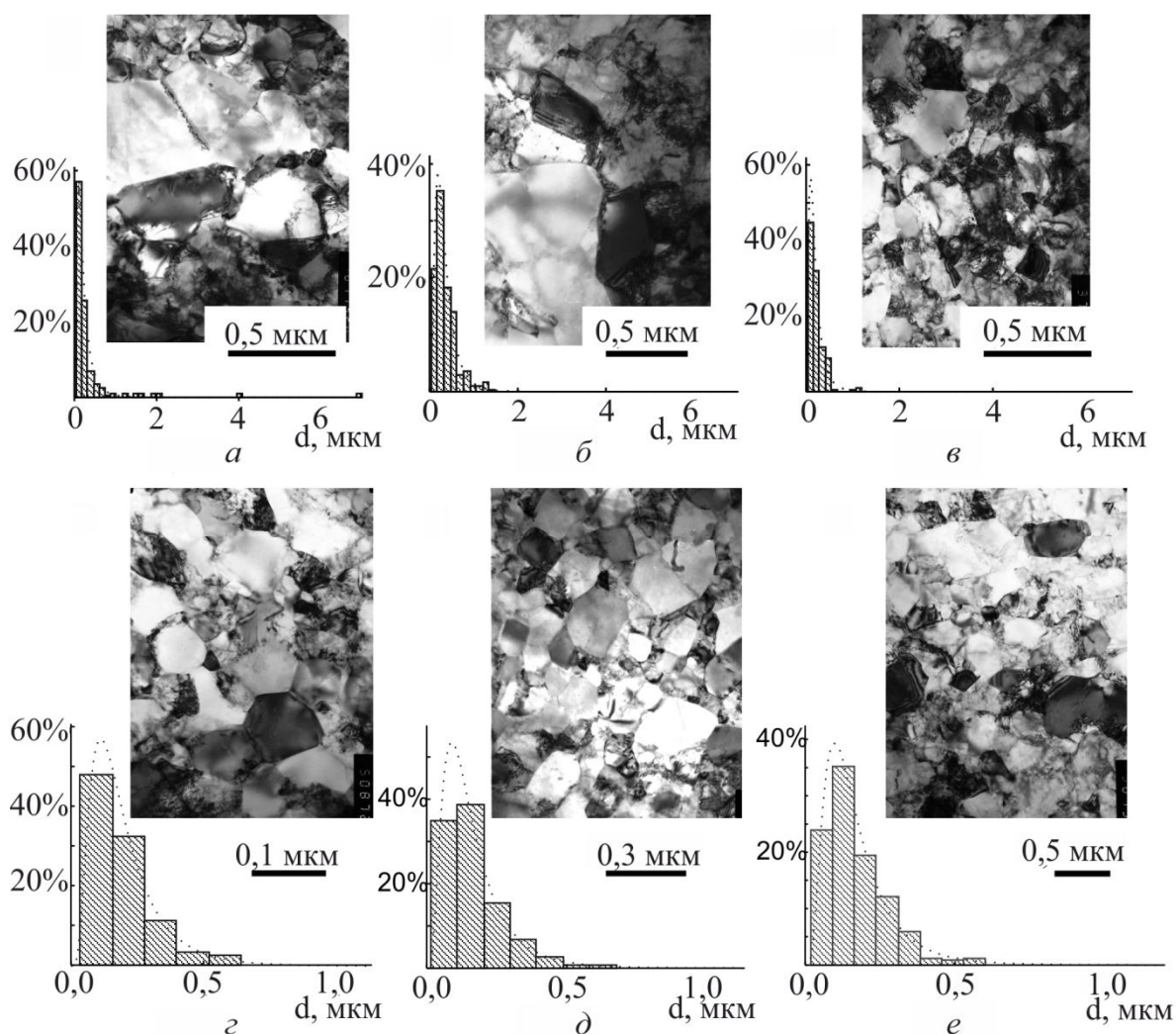


Рис.3. Гистограммы распределения элементов структуры по размерам и микроструктура меди, деформированной сдвигом под давлением на 180° , $\ln Z = 40$ (а-в) и 10 оборотов; $\ln Z < 38$ (г-е), чистотой: а, г – 99,99 %; б, д – 99,97 %; в, е – 99,9 %



Более подробно исследовали влияние содержания примесей на структуру меди, полученную в условиях $\ln Z = 40$ и $\ln Z < 38$. Независимо от содержания примесей и условий деформации в структуре наблюдаются как наклепанные зерна, так и зерна, свободные от дислокаций (рис. 3). Свободные от дислокаций зерна часто имеют правильную форму: тонкие прямые границы и уравновешенные тройные стыки. Такое совершенствование структуры могло произойти только по окончании деформации в ходе ПДР. После деформации в условиях $\ln Z = 40$, зерен, способных к росту при ПДР, относительно немного, поэтому они имеют возможность, не сталкиваясь с другими зернами, расти до значительных размеров и не приобретают геометрически правильную форму (рис. 3 а–в). В результате структура становится размерно неоднородной. Размеры ПДР зерен определяются содержанием примесей: для особо чистой меди $d_{\max} = 7$ мкм, коэффициент вариации линейных размеров зерен составляет $K = 2$, а для меди с большим содержанием примеси $d_{\max} = 1,0–1,5$ мкм и $K = 1$. Полученные значения коэффициента вариации свидетельствуют о сильной размерной неоднородности структуры [21], уменьшающейся с увеличением содержания примесей. На стадии развитой ДР (рис. 3 з–е) плотность способных к росту зерен велика, и их взаимное столкновение обуславливает геометрически правильную форму и заметно меньший размер наиболее крупных зерен. На стадии развитой ДР максимальный размер зерна не превышает 0,6–0,7 мкм и, как оказалось, не зависит от содержания примесей в меди. На этой стадии формируется размерно-однородная структура ($K = 0,5–0,6$ [21]).

4. Заключение

В меди, деформированной сдвигом под давлением при комнатной температуре, независимо от содержания примесей от 0,01 до 0,1 % по достижении истинной деформации $\epsilon = 2$ начинается динамическая рекристаллизация. Полнота протекания динамической рекристаллизации и, соответственно, тип формирующейся структуры определяются температурно-скоростными условиями деформации ($\ln Z$) независимо от содержания примесей.

Выделены интервалы параметра Зинера–Холломона $\ln Z$, соответствующие структурам разного типа. В интервале $35 < \ln Z < 38$ динамическая рекристаллизация проходит во всем объеме материала (стадия развитой динамической рекристаллизации), при $38 < \ln Z < 42$ объемная доля структуры, претерпевшей динамическую рекристаллизацию, уменьшается с увеличением $\ln Z$ (стадия частичной динамической рекристаллизации). При $\ln Z > 42$ признаков динамической рекристаллизации не обнаружено (стадия наклепа).

Влияние содержания примесей в меди на развитие постдинамической рекристаллизации различно на разных стадиях структурных состояний. На стадии частичной динамической рекристаллизации примесное торможение препятствует росту зерна при постдинамической рекристаллизации и способствует образованию более размерно однородной структуры. На стадии развитой динамической рекристаллизации содержание примесей не влияет на размер зерна и размерную однородность структуры.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Кристалл» №01201463333) при частичной поддержке проекта УрО РАН №15-17-2-11. Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Литература:

1. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М. : Логос, 2000. – 272 с.
2. Andrievsky R. A., Glezer A. M. Size effects in nanocrystalline materials: II. Mechanical and physical properties // Physics of Metals and Metallography. – 2000. – Vol. 89, iss. 1. – P. 83–102.

Orlova D. K. et al. / Effect of impurities on dynamic recrystallization in copper deformed in bridgman anvils.



3. Теплов В. А., Пилюгин В. П., Талуц Г. Г. Образование диссипативной структуры и фазовые переходы в сплавах железа при сдвиге под давлением // Известия РАН. Металлы. – 1992. – № 2. – С. 109–154.
4. Носкова Н. И., Мулюков Р. Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
5. Specific Features of Interfaces in Cu-Nb Nanocomposites / E. N. Popova, I. L. Deryagina, E. G. Valova-Zaharevskaya, A. V. Stolbovsky, N. E. Khlebova, V. I. Pantsyrny // Defect and Diffusion Forum. – 2014. – Vol. 354. – P. 183–188. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.354.183
6. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure deformation / M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, A. M. Patselov, V. P. Pilyugin // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55. – P. 6039–6050. – DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.017.
7. Structure and mechanical properties of aging Al-Li-Cu-Zr-Sc-Ag alloy after severe plastic deformation by high-pressure torsion / L. I. Kaigorodova, D. Yu. Rasposienko, V. G. Pushin, V. P. Pilyugin, S. V. Smirnov // Physics of Metals and Metallography. – 2015. – Vol. 116, iss. 4. – P. 346–355. – DOI: 10.1134/S0031918X15040080.
8. Mossbauer analysis of deformation dissolution of the products of cellular decomposition in high-nitrogen chromium manganese austenite steel / V. A. Shabashov, L. G. Korshunov., V. V. Sagaradze, N. V. Kataeva, A. E. Zamatovsky, A. V. Litvinov, K. A. Lyashkov // Philosophical Magazine. – 2014. – Vol. 94. – P. 668–682. – DOI: 10.1080/14786435.2013.859758.
9. Structure and microhardness of chromium-zirconium bronze subjected to severe plastic deformation by dynamic channel-angular pressing and rolling / V. I. Zel'dovich, N. Yu. Frolova, I. V. Khomskaya, A. E. Kheifets, E. V. Shorokhov, P. A. Nasonov // Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115, iss. 5. – P. 465–470. – DOI: 10.1134/S0031918X14050159.
10. Structure of an AMts aluminum alloy after high-pressure torsion in liquid nitrogen / I. G. Brodova, I. G. Shirinkina, A. N. Petrova, V. P. Pilyugin, T. P. Tolmachev // Physics of Metals and Metallography. – 2013. – Vol. 114, iss. 8. – P. 667–671. – DOI: 10.1134/S0031918X13080024.
11. Features of low-temperature recrystallization of nickel and copper / N. A. Smirnova, V. I. Levit, V. P. Pilyugin, R. I. Kuznetsov, M. V. Degtyarev // Physics of Metals and Metallography. – 1986. – Vol. 62, iss. 3. – P. 140–144.
12. Smirnov A. S., Konovalov A. V., Muizemnek O. Yu. Modelling and Simulation of Strain Resistance of Alloys Taking into Account Barrier Effects // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 1. – P. 61–72. – URL: http://dream-journal.org/issues/2015-1/2015-1_18.html (accessed: 10.09.2015). – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.1.061-072.
13. Dynamic recrystallization in copper deformed by shear under pressure / T. I. Chashchukhina, M. V. Degtyarev, M. Yu. Romanova, L. M. Voronova // Physics of Metals and Metallography. – 2004. – Vol. 98. – P. 639–647.
14. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей / М. Л. Бернштейн, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина, С. Д. Прокошкин. – М.: Металлургия, 1989. – 544 с.
15. Левит В. И., Смирнов М. А. Высокотемпературная термомеханическая обработка аустенитных сталей и сплавов. – Челябинск: ЧГТУ, 1995. – 276с.
16. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
17. Установление соответствия между степенью деформации, твердостью и размерами элементов структуры железа и конструкционных сталей при большой пластической деформации различными способами / М. В. Дегтярев, Т. И. Чашухина, Л. М. Воронова, В. И. Копылов // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т.16, № 6. – С. 71–80.
18. McQueen H. J. The production and utility of recovered dislocation substructures / Metallurgical Transactions A. – 1977. – Vol. 8, iss. 6. – P. 807–824. – DOI: 10.1007/BF02661562.



19. Amirkhanov N. M., Islamgaliev R. K., Valiev R. Z. / Thermal relaxation and grain growth upon isothermal annealing of ultrafine grained copper produced by severe plastic deformation // *Physics of Metals and Metallography*. – 1998. – Vol. 86, iss. 3. – P. 296–301.
20. Салтыков С. А. *Стереометрическая металлография*. – М. : Metallurgiya, 1970. – 375 с.
21. Новиков В. Ю. *Вторичная рекристаллизация*. – М. : Metallurgiya, 1990. – 128с.



INFLUENCE OF AGING AND STRAIN ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CHROMIUM-ZIRCONIUM BRONZE

N. Yu. Frolova¹, V. I. Zeldovich^{1*}, I. V. Khomskaya¹, A. E. Kheifets¹, E. V. Shorokhov²

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

²Federal State Unitary Enterprise "Russian Federal Nuclear Center – Academician E.I. Zababakhin All-Russian Research Institute of Technical Physics", 13 Vasiliev st., Snezhinsk, Chelyabinsk Region, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: zeldovich@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783554

The influence of aging and deformation by dynamic channel-angular pressing (DCAP) on the change of the structure and mechanical properties of Cu – 0.14 % Cr – 0.04 % Zr low-alloy chromium-zirconium bronze has been studied. It is shown that, under DCAP and subsequent aging, the studied bronze suffers the decomposition of the alpha-solid solution accompanied by the precipitation of nanosized particles of chromium and the copper-zirconium phase. This hardens the bronze and increases its thermal stability. A substantial increase in the mechanical properties of the bronze after DCAP and subsequent aging has been found. Thus, ultimate strength is increased 2.8 times and yield stress is increased 5.1 times as compared with the initial hardened condition, satisfactory plasticity being maintained.

Keywords: chromium-zirconium bronze, high-strain-rate deformation, aging, submicrocrystalline structures, nanosized particles, yield stress, ultimate strength, microhardness.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.099-108

References

1. Olshansky N.A. *Svarka v mashinostroenii. Spravochnik. T. 1.* [Welding in Mechanical Engineering. Handbook]. M., Mashinostroenie Publ., 1978, 501 p. (In Russian).
2. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Med i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki* [Copper and Copper Alloys]. M., Mashinostroenie Publ., 2004, 336 p. (In Russian).
3. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obyomnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoistva* [Bulk Nanostructured Metallic Materials: Production, Structure and Properties]. M., IKTS "Akademkniga" Publ., 2007, 398 p. (In Russian).
4. Vinogradov A., Patlan V., Suzuki G., Kitagawa K., Kopylov V.I. Structure and Properties of ultra-fine grain Cu-Cr-Zr alloy produced by equal-channel angular pressing. *Acta Materialia*, 2002, Vol. 50 iss 7, pp. 1639–1651. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00437-2.
5. Shan'gina D.V., Bochar N.R., Dobatkin S.V. Structure and properties of Cu-Cr alloys subjected to shear under pressure and subsequent heating. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010, vol. 2010, iss. 11, pp. 1046–1052. DOI: 10.1134/S0036029510110091.
6. Shan'gina D.V., Maksimenkova Yu.M., Bochar N.R., Dobatkin S.V. Behavior of an ultrafine-grained Cu-Zr alloy in heating. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011, vol. 2011, iss. 11, pp. 1069–1073. DOI: 10.1134/S0036029511110085.
7. Sennikova L.F., Davidenko A.A., Spuskaniuk V.Z., Dmitrenko V.Yu., Zakoretskaya T.A. Impact of the deformation-heat treatment on the mechanical and functional properties of Cu–Cr–Zr alloy. *Scientific and Technical Journal "Voprosy Materialovedeniya"*, 2013, no 4 (76), pp. 35–42.
8. Melekhin N.V., Chuvildeev V.N. Effect of equal-channel angular pressing on the precipitation of particles in the Cu-Cr-Zr alloy. *Fizika Tverdogo Tela. Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta*, 2011, no 5 (1), pp. 55–61. (In Russian).



9. Shakhova I., Yanushkevich Z., Fedorova I., Belyakov A., Kaibyshev R. Grain refinement in a Cu-Cr-Zr alloy during multidirectional forging. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 606, pp. 380–389. DOI: 10.1016/J.MSEA.2014.03.116.
10. Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Valiev R.Z. Structure, strength, and electric conductivity of a Cu-Cr copper-based alloy subjected to severe plastic deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, iss. 2, pp. 209–218. DOI: 10.1134/S0031918X14090063.
11. Shorokhov E.V., Zhgilev I.N., Valiev R.Z. *Sposob dinamicheskoy obrabotki materialov* [A Method for Dynamic Processing of Materials]. *Patent RF*, no. 2283717, 2006. (In Russian).
12. Zel'dovich V.I., Frolova N.Yu., Zhgilev I.N., Kheifets A.E., Khomskaya I.V., Gundyrev V.M. High-strain-rate deformation of titanium using dynamic equal-channel angular pressing. *The Physics of Metals and Metallography*, 2008, vol. 105, iss. 4, pp. 402–408. DOI: 10.1134/S0031918X08040145.
13. Zel'dovich V.I., Shorokhov E.V., Frolova N.Yu., Zhgilev I.N., Kheifets A.E., Khomskaya I.V., Nasonov P.A., Ushakov A.A. Structure of titanium after dynamic channel angular pressing at elevated. *The Physics of Metals and Metallography*, 2009, vol. 108, iss. 4, pp. 347–352. DOI: 10.1134/S0031918X09100044.
14. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Antonova O.V., Shorokhov E.V. Formation of a submicro-crystalline structure upon dynamic deformation of aluminum alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2009, vol. 503, pp. 103–105. DOI: 10.1016/j.msea.2007.12.060.
15. Zel'Dovich V.I., Khomskaya I.V., Frolova N.Y., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Nasonov P.A. Structure of chromium-zirconium bronze subjected to dynamic channel-angular pressing and aging. *The Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, iss. 5, pp. 411–418. DOI: 10.1134/S0031918X13050141.
16. Zel'dovich G.V., Frolova N.Yu., Khomskaya I.V., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Nasonov P.A. Structure and microhardness of chromium-zirconium bronze subjected to severe plastic deformation by dynamic channel-angular pressing and rolling. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 5 pp. 465–470. DOI: 10.1134/S0031918X14050159.



Подана в журнал: 16.09.2015
УДК 669.3:539.89:539.25
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.099-108

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОЦИРКОНИЕВОЙ БРОНЗЫ

Н.Ю. Фролова¹, В.И. Зельдович^{1*}, И.В. Хомская¹, А.Э. Хейфец¹, Е.В. Шорохов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е. И. Забабахина, ул. Васильева, 13, Снежинск, Челябинская область, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: zeldovich@imp.uran.ru; адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378–35–54

Исследовано влияние старения и деформации методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) на изменения структуры и механических свойств низколегированной хромоциркониевой бронзы Cu – 0,14 % Cr – 0,04 % Zr. Показано, что при ДКУП и последующем старении в исследуемой бронзе происходит распад α -твердого раствора с выделением наноразмерных частиц хрома и медноциркониевой фазы. Это приводит к упрочнению бронзы и повышению ее термической стабильности. Установлено существенное повышение механических свойств исследуемой бронзы после ДКУП и последующего старения. Так, предел прочности увеличивается в 2,8 раза, предел текучести – в 5,1 раза, по сравнению с исходным закаленным состоянием, при сохранении удовлетворительной пластичности.

Ключевые слова: хромоциркониевая бронза, высокоскоростная деформация, старение, субмикроструктурные структуры, наноразмерные частицы, предел текучести, предел прочности, микротвердость.

1. Введение

Хромоциркониевые бронзы находят широкое применение в электротехнике [1, 2]. Они должны иметь высокие и стабильные физико-механические свойства и выдерживать контактные нагрузки без существенного пластического деформирования. Легирование хромом (до 0,5 мас. %) приводит к упрочнению при последующем старении, а легирование цирконием (до 0,2 мас. %) повышает температуру рекристаллизации, что позволяет расширить температурный интервал эксплуатации материала [2]. Создание субмикроструктурной (СМК) и нанокристаллической структуры повышает служебные характеристики бронзы. Для получения такой структуры применяются различные квазистатические методы интенсивной пластической деформации (ИПД): сдвиг под высоким квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование (РКУП), всестороннюю осадку и др. [3–9]. Было установлено, что получение СМК структуры в сплавах на основе систем Cu–Cr, Cu–Zr и Cu–Cr–Zr квазистатическими методами ИПД и проведение последующего старения приводит к их значительному упрочнению [4–10].

В настоящем исследовании использован новый способ ИПД – динамическое канально-угловое прессование (ДКУП) [11], представляющий собой высокоскоростной (10^4 – 10^5 с⁻¹) вариант РКУП. Преимущество метода ДКУП заключается в использовании энергии пороховых газов вместо энергоемкого прессового оборудования, кратковременности (~500 мкс) одного цикла прессования и возможности получения объемных СМК металлов и сплавов за два–четыре прохода [12–16]. Важно подчеркнуть, что деформация простого сдвига, форми-



рующая структуру при РКУП, в случае ДКУП является высокоскоростной, кроме того, при ДКУП действует высокоскоростная ударно-волновая деформация сжатия.

В работе [15] было установлено влияние степени деформации при ДКУП и температуры последующего отжига на распад α -твердого раствора и рекристаллизацию $\text{Cu} - 0,09 \text{ Cr} - 0,08 \text{ Zr}$ бронзы. На примере $\text{Cu} - 0,14 \text{ Cr} - 0,04 \text{ Zr}$ бронзы было показано, что ДКУП приводит к большей диспергизации и разориентировке фрагментов структуры, а следовательно, к более существенному повышению микротвердости по сравнению с интенсивной квазистатической деформацией [16]. Цель настоящей работы – исследование механических свойств и структуры низколегированной хромоциркониевой бронзы с субмикроструктурной структурой, полученной высокоскоростной деформацией методом ДКУП.

2. Материал и методика исследования

Заготовки сплава $\text{Cu} - 0,14 \% \text{ Cr} - 0,04 \% \text{ Zr}$ (мас. %) были закалены от температуры 1000°C в ледяную соленую воду. Из них были приготовлены цилиндрические образцы длиной 65 мм, диаметром 16 мм для деформирования методом ДКУП [11] в четыре прохода (маршрут В_с). За один проход истинная деформация составляла $e \approx 1,15$ [3], общая деформация была $e \approx 4,6$. Деформированный образец был разрезан вдоль по средней плоскости. Половина образца была разрезана на отдельные заготовки для исследования процесса старения и измерений микротвердости. Старение предварительно закаленных и деформированных заготовок проводили в интервале температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Отдельные опыты были выполнены после старения в течение 4 ч. Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе ЕРУТИР-2 и на просвечивающем микроскопе JEM 200СХ при напряжении 160 кВ. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н, время выдержки при нагрузке составляло 5 с. Структурные исследования и измерение микротвердости проводили на продольной плоскости деформированного образца. Из другой половины деформированного методом ДКУП образца и из закаленной заготовки были вырезаны пластины толщиной $\sim 2,5$ мм. Пластины были состарены при температурах, соответствующих максимуму микротвердости состаренных заготовок, а именно: при температуре 400°C в течение 1 и 4 ч, 450°C в течение 1 ч. Плоские разрывные образцы длиной 25 мм и рабочим сечением $2,0 \times 1,5$ мм были приготовлены из пластин шлифовкой с охлаждением. Испытания на растяжение при комнатной температуре со скоростью деформирования 1 мм/мин проводили на машине INSTRON 3382. Предел прочности, предел текучести и относительное удлинение определяли по диаграммам растяжения.

3. Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости микротвердости хромоциркониевой бронзы от температуры старения закаленных (кривая 1) и деформированных образцов (кривая 2). Повышение микротвердости закаленных образцов начинается после старения при 400°C . После старения при 450°C микротвердость имеет максимальное значение, 1030 МПа. ДКУП повышает величину микротвердости бронзы на 850 МПа по сравнению с закаленным состоянием. На рис. 1 (кривая 2) видно, что повышение микротвердости при старении в деформированном состоянии начинается при температуре старения 350°C . После старения при $400\text{--}450^\circ\text{C}$ микротвердость достигает максимального значения, равного 1700 МПа. В интервале температур старения $500\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается резкое падение микротвердости. Таким образом, деформация методом ДКУП ускоряет процесс старения бронзы, что можно объяснить влиянием деформации на зарождение и кинетику выделения упрочняющих частиц. После деформации методом ДКУП микротвердость бронзы возрастает при старении в меньшей степени, чем при старении исходно закаленного состояния (на 150 и 280 МПа соответственно). Это указывает на прохождение начальных стадий распада α -твердого раствора уже в ходе высокоскоростной деформации в процессе ДКУП.

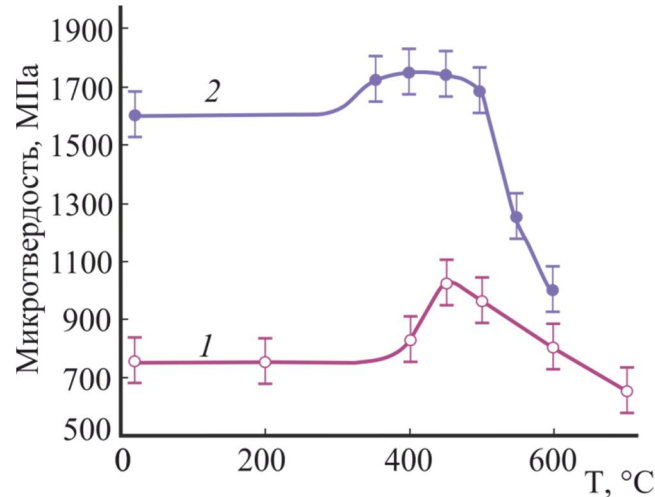


Рис. 1. Зависимость микротвердости бронзы от температуры старения в закаленном состоянии (кривая 1) и после деформации (кривая 2). Время выдержки 1 ч

В закаленном состоянии бронза имеет крупное зерно, размерами 200–300 мкм, с двойниками отжига.

Процесс выделения частиц при старении был исследован методами электронной микроскопии. Выделившиеся в исходно закаленном состоянии частицы наблюдаются лишь после старения при температуре 500 °С. Выделение частиц Cr происходит гомогенно, на этой стадии частицы имеют ГЦК структуру, как это было показано в работе [15]. На электронограммах присутствуют рефлексы от ГЦК хрома. Размер частиц, определенный по темнопольным изображениям, составляет от 4 до 10 нм. Кроме частиц Cr обнаружено присутствие частиц закиси меди Cu_2O . Повышение температуры старения до 600 °С приводит к тому, что размер частиц хрома увеличивается до 10–15 нм. На рис. 2 а представлено светлопольное изображение и микродифракция исследованного сплава после закалки и отжига при 600 °С. Около частиц хрома виден контраст в виде «кофейного зерна» (указан стрелками на рис. 2 а). На микродифракции присутствуют рефлексы ГЦК меди, ОЦК хрома и ГЦК закиси меди Cu_2O . Темнопольное изображение частиц Cr и закиси меди Cu_2O , представленное на рис. 2 б, получено в близко расположенных рефлексах и $(01\bar{1})_{\text{Cr}}$, ось зоны $[111]$ ОЦК и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}_2\text{O}}$, ось зоны $[110]$ ГЦК (рефлексы указаны стрелками на рис. 2 а).

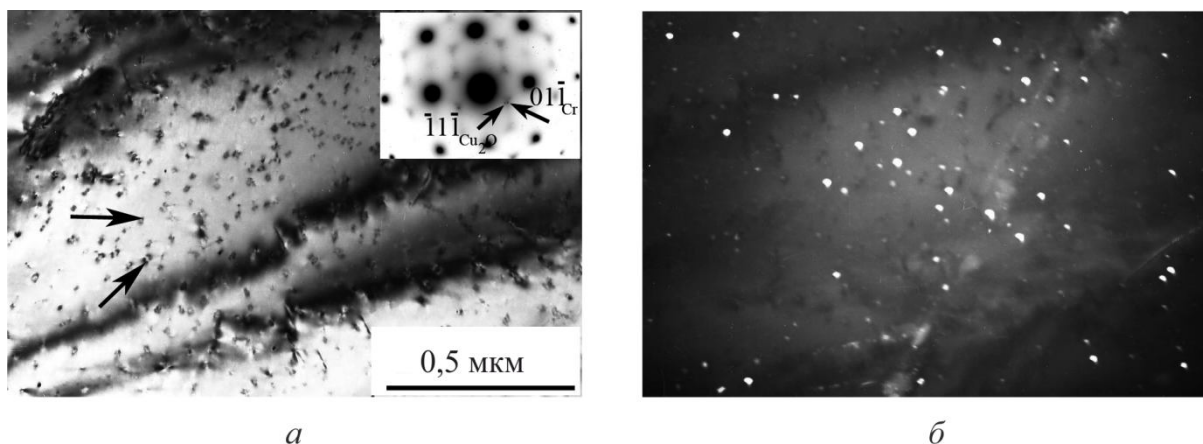


Рис. 2. Структура бронзы после закалки и старения при 600 °С.

Светлопольное изображение (а); темнопольное изображение частиц Cr и закиси меди Cu_2O (б) в рефлексах $(01\bar{1})_{\text{Cr}}$, ось зоны $[111]$ ОЦК и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}_2\text{O}}$, ось зоны $[110]$ ГЦК



Необходимо отметить, что несмотря на то, что типы кристаллических решеток хрома и закиси меди разные и межплоскостные расстояния хрома ((011) Cr (0,2052 нм) и закиси меди (111) Cu_2O (0,2450 нм) отличаются, рефлекс от плоскости (011) Cr, ось зоны [111] ОЦК и рефлекс от плоскости (111) Cu_2O , ось зоны [110] ГЦК на микродифракции располагаются близко.

Падение микротвердости при температуре старения 600 °С (рис. 1, кривая 1) указывает на то, что максимальные напряжения, создаваемые частицами Cr (10–15 нм) с когерентными границами, уменьшаются. Малый размер частиц фазы выделения связан с малым количеством легирующих элементов Cr и Zr.

ДКУП значительно измельчает структуру хромоциркониевых бронз [15, 16]. Металлографическое исследование показало, что на продольном сечении образца после четырех проходов ДКУП наблюдаются полосы локализованного течения, возникшие при последнем проходе прессования, и дисперсная структура, состоящая из деформированных зерен/субзерен. Полосы локализованного течения располагаются под углом 30–40° к оси цилиндрического образца. Подобные структуры наблюдались в титане, меди и алюминиевых сплавах, подвергнутых ДКУП [12–15]. В образцах титана VT1-0 в полосах локализованного течения наблюдали рекристаллизацию [12, 13], в образцах из бронзы [15, 16] рекристаллизация отсутствовала, что связано с высокой теплопроводностью последних.

Электронно-микроскопическое исследование бронзы после ДКУП показало, что структура состоит из субзерен размером 100–200 нм, возникших в результате деформации и динамической полигонизации (рис. 3). Субзерна имеют удлиненную форму; внутри них формируются слабо разориентированные субзерна меньшего размера – субзерна *второго порядка* (рис. 3 в). На границах субзерен виден контраст в виде отдельных темных точек и штрихов (указан стрелками на рис. 3 б), свидетельствующий о начальных стадиях распада твердого раствора. Высокоскоростная деформация при ДКУП приводит к нагреву образца, особенно в местах локализованного течения. Большая плотность дефектов кристаллического строения и повышение температуры создают условия для прохождения начальных стадий распада твердого раствора. Образование дисперсных (2–4 нм) частиц, во-первых, повышает предел текучести, во-вторых, задерживает формирование центров рекристаллизации при последующем нагреве. Старение деформированной бронзы при 400 °С в течение 1 ч приводит к образованию многочисленных чрезвычайно дисперсных (размером в несколько нанометров) частиц на границах и в объеме субзерен. Увеличение времени выдержки до 4 ч при этой температуре приводит к тому, что в отдельных крупных субзернах появляется контраст от фазы выделения в виде темных точек. Отметим также появление отдельных рекристаллизованных зерен размером ~150 нм. Повышение температуры старения до 450 °С (выдержка 1 ч) приводит к формированию отчетливо видимого контраста по границам субзерен; внутри больших субзерен появляется контраст от частиц, расположенных вдоль границ субзерен *второго порядка* (указан стрелками на рис. 4 а).

Старение при температуре 500 °С вызывает развитие рекристаллизации и небольшое снижение микротвердости. В структуре можно наблюдать рекристаллизованные зерна, растущие в область деформированной матрицы. В рекристаллизованных зернах крупные частицы Cr расположены вдоль бывших границ субзерен, а между ними наблюдаются очень мелкие частицы, возникшие, очевидно, гомогенно при более высокой температуре старения (рис. 4 б). При дальнейшем повышении температуры старения до 550 и 600 °С интенсивно развиваются процессы рекристаллизации и роста частиц до размеров 10–30 нм. Это приводит к снижению микротвердости сплава до 1200 и 1000 МПа (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, основной вклад в упрочнение при старении исследованной бронзы вносят частицы фаз выделения, преимущественно частицы Cr. Сегрегации Zr, закрепляя дислокации, замедляют процессы возврата и рекристаллизации при последующем нагреве [15]. Средний размер частиц Cr составляет 10–15 нм даже при температуре старения 600 °С.

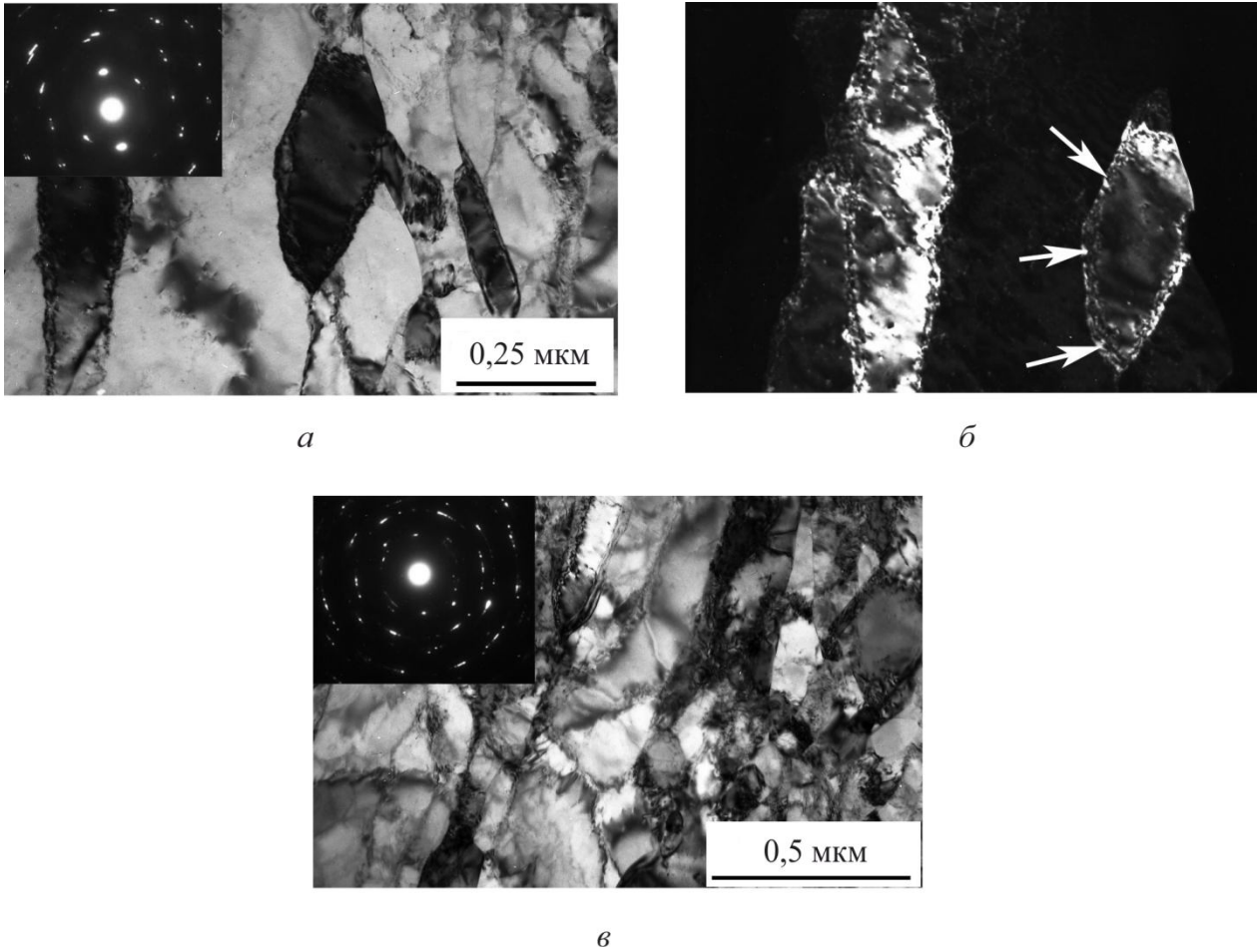


Рис. 3. Субзеренная структура бронзы после ДКУП.

Светлопольные изображения (*а*, *в*); темнопольное изображение субзерен и частиц в совмещенном рефлексе матрицы и частиц Cr (*б*)

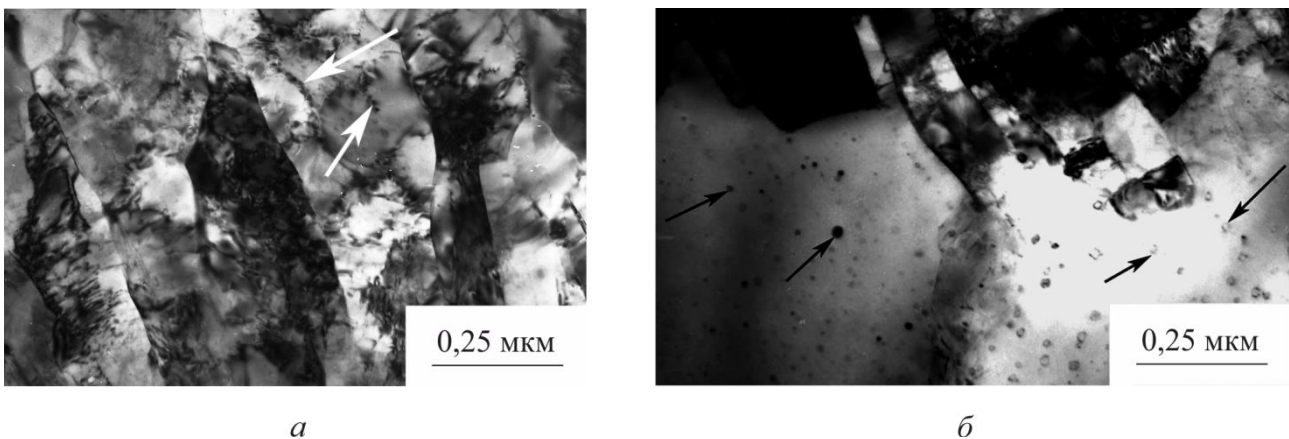


Рис. 4. Структура бронзы после ДКУП и старения при температурах 450 °С (*а*) и 550 °С (*б*); *а* – выделение частиц по границам субзерен; *б* – рост рекристаллизованного зерна в деформированную матрицу и частицы Cr в рекристаллизованном зерне

Рассмотренные структурные изменения в бронзе, а также изменение микротвердости при ДКУП и последующем старении, позволили подобрать оптимальный режим термообработки для получения наилучших механических свойств при испытаниях на растяжение. Сводные данные по механическим свойствам представлены в таблице.



Механические свойства хромоциркониевой бронзы при испытаниях на растяжение

№ п/п	Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	Закалка от 1000 °С в ледяную соленую воду	95	198	38
2		93	195	36
3	Закалка + старение при 450 °С, 1 ч	135	226	16
4		143	248	19
5	Закалка + ДКУП 4 прохода	315	510	10,6
6		309	503	9,4
7	Закалка + ДКУП + старение при 400 °С, 1 ч	462	545	11
8		465	538	9,8
9	Закалка + ДКУП + старение при 400 °С, 4 ч	442	551	12
10		485	521	13,5
11	Закалка + ДКУП + старение при 450 °С, 1 ч	474	519	9,4
12		480	520	12

В закаленном состоянии образцы имеют низкие значения предела текучести (94 МПа) и предела прочности (196 МПа) и высокую пластичность, 37 %. Старение закаленных образцов при температуре 450 °С в течение 1 ч приводит к повышению предела текучести на 45 МПа, предела прочности на 40 МПа. Повышение прочностных характеристик связано с выделением частиц хрома, сохраняющих когерентную связь с матрицей [15]. ДКУП сплава в четыре прохода повышает предел прочности в 2,6 раза, предел текучести в 3,3 раза, по сравнению с закаленным состоянием. Пластичность сплава остается на достаточно высоком уровне и составляет 10 %. Значительное повышение прочностных характеристик после ДКУП обусловлено следующими факторами. Во-первых, сильно фрагментированная структура, полученная при ДКУП в четыре прохода, содержит большую плотность границ субзерен, которые являются препятствием для движения дислокаций. Во-вторых, легирующие элементы Cr, особенно Zr, имеющие малую растворимость в меди, образуют при высокоскоростной деформации сегрегации на дефектах кристаллического строения. Старение при температуре 400 °С в течение 1 ч приводит к возрастанию предела прочности до 541 МПа, предела текучести – до 463 МПа. Предел текучести сплава увеличивается по сравнению с закаленным состоянием почти в 5 раз. Небольшое увеличение предела прочности деформированных образцов при старении, на ~40 МПа, может быть, связано с тем, что еще при ДКУП произошли начальные стадии выделения частиц, а при старении при 400 °С происходит рост ранее выделившихся по границам субзерен частиц хрома. Увеличение времени выдержки при этой температуре до 4 часов не приводит к повышению предела прочности и предела текучести. Повышение температуры старения до 450 °С в течение 1 ч уменьшает предел прочности на 20 МПа, предел текучести существенно не изменяется. Заметим, что для достижения практически таких же механических свойств в промышленной бронзе Cu – 0,5 % Cr–0,12 % Ag за счет РКУП понадобилось 8 проходов [10].

4. Выводы

Установлено существенное повышение механических свойств Cu – 0,14 % Cr – 0,04 % Zr бронзы после ДКУП и после ДКУП и последующего старения при температурах 400–450 °С: предел прочности увеличивается в 2,6 и 2,8 раза, предел текучести – в 3,3 и 5,1 раза соответственно, по сравнению с исходным закаленным состоянием при сохранении удовлетворительной пластичности.

Показано, что высокий уровень механических свойств и термическая стабильность при 400–500 °С исследуемой низколегированной бронзы, подвергнутой ДКУП, обусловлены



значительным деформационным упрочнением и деформационным старением с выделением наноразмерных частиц упрочняющих фаз.

Сравнительное исследование механических свойств и структуры бронзы после закалки и старения и после ДКУП и старения позволило разделить влияние деформации и влияние старения на механические свойства и на процесс распада твердого раствора.

Благодарность

Электронно-микроскопическое исследование выполнено на оборудовании центра коллективного пользования в Испытательном центре нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» № 01201463331 и при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-24.

Литература

1. Сварка в машиностроении. Справочник. Т. 1 / Под ред. Н. А. Ольшанского. – М. : Машиностроение, 1978. – 504 с.
2. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. – М. : Машиностроение, 2004. – 336 с.
3. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
4. Structure and Properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing / A. Vinogradov, V. Patlan, G. Suzuki, K. Kitagawa, V. I. Kopylov // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50, iss 7. – P. 1639–1651. – DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00437-2.
5. Shan'gina D. V., Bochvar N. R., Dobatkin S. V. Structure and properties of Cu–Cr alloys subjected to shear under pressure and subsequent heating // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2010. – Vol. 2010, iss. 11. – P. 1046–1052. – DOI: 10.1134/S0036029510110091.
6. Behavior of an ultrafine-grained Cu–Zr alloy in heating / D. V. Shan'gina, Yu. M. Maksimenkova, N. R. Bochvar, S. V. Dobatkin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2011. – Vol. 2011, iss. 11. – P. 1069–1073. – DOI: 10.1134/S0036029511110085.
7. Impact of the deformation-heat treatment on the mechanical and functional properties of Cu–Cr–Zr alloy / L. F. Sennikova, A. A. Davidenko, V. Z. Spuskaniuk, V. Yu. Dmitrenko, T. A. Zakoretskaya // *Scientific and Technical Journal "Voprosy Materialovedeniya"*. – 2013. – No. 4 (76). – P. 35–42.
8. Мелехин Н. В., Чувильдеев В. Н. Влияние равноканально-углового прессования на процесс выделения частиц в сплаве Cu–Cr–Zr // *Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского*. – 2011. – № 5 (1). – С. 55–61.
9. Grain refinement in a Cu–Cr–Zr alloy during multidirectional forging / I. Shakhova, Z. Yanushkevich, I. Fedorova, A. Belyakov, R. Kaibyshev // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 606. – P. 380–389. – DOI: 10.1016/J.MSEA.2014.03.116.
10. Islamgaliev R. K., Nesterov K. M., Valiev R. Z. Structure, strength, and electric conductivity of a Cu–Cr copper-based alloy subjected to severe plastic deformation // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, iss. 2. – P. 209–218. – DOI: 10.1134/S0031918X14090063.
11. Способ динамической обработки материалов: пат. 2283717. Рос. Федерация / заявитель, патентообладатель Шорохов Е. В., Жгилев И. Н., Валиев Р. З. – № 2004131484/02 ; заявл. 28.10.04 ; опубл. 27.04.06, бюл. № 26. – 64 с.
12. High-strain-rate deformation of titanium using dynamic equal-channel angular pressing / V. I. Zel'dovich, N. Yu. Frolova, I. N. Zhgilev, A. E. Kheifets, I. V. Khomskaya, V. M. Gundyrev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2008. – Vol. 105, iss. 4. – P. 402–408. – DOI: 10.1134/S0031918X08040145.



13. Structure of titanium after dynamic channel angular pressing at elevated / V. I. Zel'dovich, E. V. Shorokhov, N. Yu. Frolova, I. N. Zhgilev, A. E. Kheifets, I. V. Khomskaya, P. A. Nasonov, A. A. Ushakov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2009. – Vol. 108, iss. 4. – P. 347–352. – DOI: 10.1134/S0031918X09100044.
14. Formation of a submicrocrystalline structure upon dynamic deformation of aluminum alloys / I. G. Brodova, I. G. Shirinkina, O. V. Antonova, E. V. Shorokhov // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – Vol. 503. – P. 103–105. – DOI: 10.1016/j.msea.2007.12.060.
15. Structure of chromium-zirconium bronze subjected to dynamic channel-angular pressing and aging / V. I. Zel'Dovich, I. V. Khomskaya, N. Y. Frolova, A. E. Kheifets, E. V. Shorokhov, P. A. Nasonov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2013. – Vol. 114, iss. 5. – P. 411–418. – DOI: 10.1134/S0031918X13050141.
16. Structure and microhardness of chromium-zirconium bronze subjected to severe plastic deformation by dynamic channel-angular pressing and rolling / G. V. Zel'dovich, N. Yu. Frolova, I. V. Khomskaya, A. E. Kheifets, E. V. Shorokhov, P. A. Nasonov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2014. – Vol. 115, iss. 5. – P. 465–470. – DOI: 10.1134/S0031918X14050159.



AN ELECTRON-MICROSCOPIC STUDY OF THE DEFORMATION STRUCTURE OF THE 12Kh18N10T STEEL AFTER EXPLOSIVE LOADING IN SPHERICAL SYSTEMS

A. V. Dobromyslov*, N. I. Taluts

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: Dobromyslov@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783824; Fax: +7 343 3745244

Optical metallography, transmission electron microscopy and microhardness measurements are used to investigate the deformed structure of retained shells made of the 12Kh18N10T steel after explosive loading. It has been established that the high-rate plastic deformation of the steel under this loading occurs both by slipping and twinning. It is shown that there is a strong localization of deformation resulted in the formation of rough traces of slip. The high pressure at the shock wave front results in the fact that the critical shear stress in one grain is achieved in several slip systems simultaneously, irrespective of the Schmid factor. Therefore, several nonequivalent systems become active slip systems at once. Microtwins form large clusters in which they mainly belong to one or two systems of twinning. The average thickness of microtwins is $\sim 30\text{--}40$ nm. Polymorphic $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation has been revealed under explosive loading. The α -phase is observed in the form of fine precipitates. It has been found that the microhardness almost doubles after shock loading, as compared with that of the initial state.

Keywords: 12Kh18N10T steel, shock waves, high-rate plastic deformation, structure.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.109-117

References

1. Meyers M.F., Murr L.E. Defect generation in shock-wave deformation. In: M. A. Meyers, L. E. Murr, eds. *Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals*. New York, Plenum Press, 1981, pp. 487–530.
2. Sencer B.H., Maloy S.A., Gray III G.T. The influence of explosive-driven shock prestraining at 35 GPa and of high deformation on the structure/property behavior of 316 L austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2005, vol. 36, iss. 7, pp. 1825–1831. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.03.037.
3. Lee Woel-Shyan, Lin Chi-Feng. Comparative study of the impact response and microstructure of 304L stainless steel with and without prestrain. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, vol. 33, issue 9, pp. 2801–2810. DOI: 10.1007/s11661-002-0265-4.
4. Murr L.E., Staudhammer K.P., Hecker S.S. Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part II. Microstructural Study. *Metallurgical Transactions A*, 1982, vol. 13, iss. 4, pp. 627–635. DOI: 10.1007/BF02644428.
5. Malloy S.A., Gray III G. T., Cady C.M., Rutherford R.W., Hihson R.S. The influence of explosive-driven “taylor-wave” shock prestraining on the structure/property behavior of 304 stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, vol. 35, iss. 9, pp. 2617–2624. DOI: 10.1007/s11661-004-0207-4.
6. Ferraro D., Matteis P., Scavino G., Ubertaini G., Ienco M. G., Pellati G., Piccardo P., Pinasco M.R., Stagno E., Montanari R., Tata M.E., Brandimarte G., Petralia S., Mechanical twins in 304 stainless steel after small-charge explosion. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 424, iss. 1–2, pp. 23–32. DOI: 10.1016/j.msea.2006.02.036.
7. Kozlov E.A., Brichikov S.A., Boyarnikov D.S., Kuchko D.P., Degtyarev A.A. Special features in convergence dynamics of steel shells under their explosive loading. Results of laser-



interferometric measurements. *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 112, iss. 4, pp. 389–404. DOI: 10.1134/S0031918X11040259.

8. Rutkowska-Gorczyca M., Podrez-Radziszwska M., Kajtoch J. Corrosion resistance and microstructure of steel AISI 316L after cold plastic deformation. *Metallurgy and foundry engineering*, 2009, vol. 35, no. 1, pp. 35–42.

9. Borodin E.N., Atroshenko S. A., Mayer A.E. Distribution of dislocations and twins in copper and 18Cr-10Ni-Ti steel under shock-wave loading. *Technical Physics*, 2014, vol. 59, iss. 8, pp. 1163–1170. DOI: 10.1134/S1063784214080076.

10. Bogers A.J., Burgers W.G. Partial dislocations on the $\{110\}$ planes in the B.C.C. lattice and the transition of the F.C.C. into the bcc lattice. *Acta Metallurgica*, 1964, vol. 12, iss. 2, pp. 255–261. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90194-4.

11. Talonen J., Hanninen H. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels. *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, iss. 18, pp. 6108–6118. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.015.

12. Zel'dovich V.I., Kheifets A.E., Frolova N.Yu., Muzyrya A.K., Simonov A.Yu. Formation of martensite in austenitic steel upon loading by quasi-spherical converging shock waves. *The Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, iss. 12, pp. 1031–1037. DOI: 10.1134/S0031918X13120090.



Подана в журнал: 17.09.2015
УДК 539.89
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.109-117

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ СТАЛИ 12X18H10T ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ В СФЕРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А. В. Добромыслов*, Н. И. Талуц

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: Dobromyslov@imp.uran.ru; адрес для переписки: 620049, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон +7 (343) 378-38-24; факс: +7 (343) 374-52-44

Изучена деформационная структура сохраненных оболочек из нержавеющей аустенитной стали 12X18H10T после взрывного нагружения. Установлено, что высокоскоростная пластическая деформация стали в условиях ударного нагружения осуществляется как скольжением, так и двойникованием. Показано, что в процессе деформации происходит сильная локализация деформации, приводящая к образованию грубых следов скольжения. Высокое давление на фронте ударной волны приводит к тому, что критическое напряжение сдвига в одном зерне достигается сразу же в нескольких системах, независимо от фактора Шмида, в результате чего активными системами скольжения становятся несколько неэквивалентных систем. Обнаружено, что микродвойники формируют большие скопления, в которых они в основном принадлежат к одной или двум системам двойникования. Средняя толщина микродвойников составляет ~ 30–40 нм. Обнаружено, что при взрывном нагружении протекает полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. Образующаяся α -фаза наблюдается в виде мелких выделений. Установлено, что значение микротвердости после ударного нагружения увеличилось примерно в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

Ключевые слова: сталь 12X18H10T, ударное нагружение, высокоскоростная пластическая деформация, структура.

1. Введение

Нержавеющая сталь 12X18H10T находит широкое применение в науке и технике, где требуются высокие антикоррозионные свойства и повышенная стойкость к действию различных температур. Ударное воздействие принадлежит к числу важных упрочняющих обработок материалов и в настоящее время широко используется в практике. Образующаяся в процессе ударного нагружения деформационная структура зависит от величины давления на фронте ударной волны, продолжительности импульса ударного воздействия и скорости деформации.

Изучение влияния ударных волн на механические свойства и структуру нержавеющей аустенитных сталей проводилось в ряде работ [1–6]. В структуре этих сталей после ударного нагружения было обнаружено присутствие полос сдвига, деформационных двойников, а при низких давлениях – также дефектов упаковки [1]. Отмечалось, что появление того и другого типа деформационных дефектов сильно зависит от условий нагружения [3]. Следует отметить, что при проведении таких исследований нагружение образцов проводилось плоскими ударными волнами. В работе [7] были изучены особенности динамики схождения высоко-расположенных по радиусу оболочек из аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T в сферических взрывных системах.



Цель данной работы – исследование деформационной структуры и механизма деформации нержавеющей стали 12X18Н10Т (режим нагружения 4 [7]), а также особенностей протекания в них фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

2. Материал и методика

Исследование проводилось на оболочках, изготовленных из нержавеющей стали 12X18Н10Т (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав исследуемой стали, мас. %

Fe	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Cu	Si	P	S
Осн.	≤0,12	17,0-19,0	9,0-11,0	0,6-0,8	≤2,0	≤0,3	≤0,8	≤0,035	≤0,02

Нагружение оболочек проводилось по 4-му режиму, описанному в работе [7]. Толщина 1-й оболочки составляла 2,95 мм, а 2-й – 4,04 мм. Из каждой оболочки были вырезаны шлифы для проведения металлографического исследования и измерения микротвердости, а также фольги для электронно-микроскопического изучения структуры. Шлифы готовили механически и затем травили в реактивах следующего состава: 5г FeCl₃ + 15 мл HCl + 50 мл H₂O; 2 г пикриновой кислоты + 3 мл HCl + 50 мл этилового спирта или электролитически в 10 %-м водном растворе хромового ангидрида при напряжении 15–20 в. Утонение фольг осуществлялось электролитически в растворе хромового ангидрида (100 г) в ортофосфорной кислоте (860 мл) при напряжении 25–30 в.

Металлографические исследования проводили с помощью оптического микроскопа Neophot-32, рентгеноструктурный анализ – на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Cu K α -излучения и графитового кристалл-монокроматора, исследование микроструктуры – на просвечивающем электронном микроскопе JEM 200СХ, измерение микротвердости – на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н.

3. Результаты и обсуждение

Аттестация исходного состояния стали 12X18Н10Т была проведена на образце-свидетеле, вырезанном из исходной заготовки и не претерпевшем ударно-волнового нагружения. Из рентгенографических данных следует, что сталь в исходном состоянии состоит только из γ -фазы, причем линии дублета K α , расположенные на дифрактограммах в больших углах θ , расщепляются на линии K α_1 и K α_2 . Этот факт свидетельствует о достаточно высоком совершенстве структуры сплава. На рис. 1 показана структура исследуемой стали в исходном состоянии. Во многих зернах видно присутствие двойников отжига. При металлографическом исследовании обнаруживаются выделения α -фазы (δ -феррита) в виде протяженных цепочек. Определение содержания δ -фазы по величине намагниченности показало, что ее в стали в исходном состоянии ~ 2 %, поэтому присутствие δ -фазы рентгенографически не обнаруживается. Микротвердость стали в исходном состоянии равна $H_{\mu} = 1,88 \pm 0,08$ ГПа.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разная исходная толщина оболочек при одинаковом режиме нагружения не оказывает существенного влияния ни на структуру, ни на микротвердость сохраненных оболочек.

Измерение микротвердости проводилось на поперечном сечении образцов. Никакой разницы в изменении микротвердости в зависимости удаления от внешней поверхности полусфер не было обнаружено. По сравнению с микротвердостью в исходном состоянии ее значение после ударного нагружения в обеих оболочках увеличилось примерно в 2 раза.

При металлографическом изучении структуры образцов после ударного нагружения обнаружено, что форма исходного γ -зерна сильно изменяется – уменьшается поперечный размер зерна и сильно увеличивается его размер в радиальном направлении. При этом внутри зерен наблюдается присутствие большого числа полос сдвига, образующихся по несколь-



ким системам (рис. 2). Такие полосы сдвига также наблюдаются в аустенитной стали после холодной пластической деформации [8]. Имеющиеся в исходном состоянии тонкие прослойки δ -феррита сохраняются (рис. 2 б).

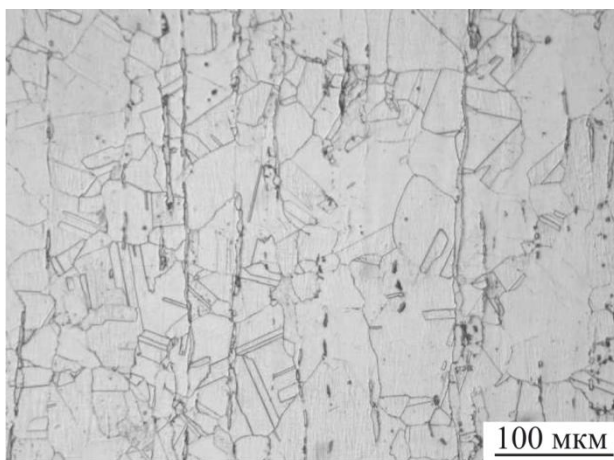


Рис. 1. Структура стали 12X18H10T в исходном состоянии

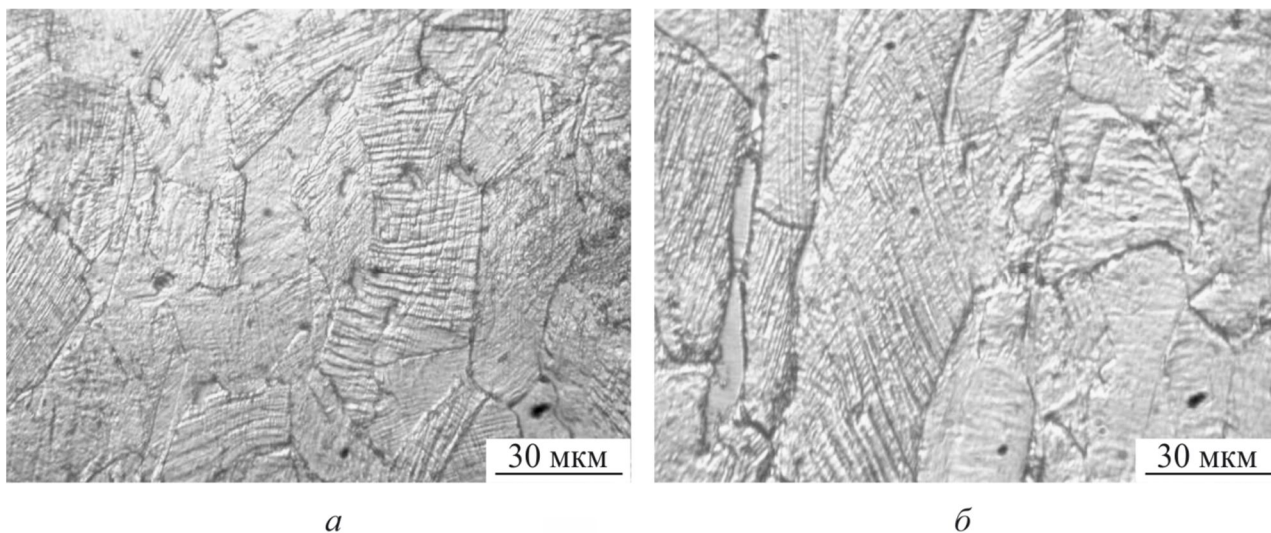


Рис. 2. Структура стали 12X18H10T после нагружения:

а – полосы скольжения по нескольким системам; *б* – сохранение зерен δ -феррита

Характер деформационной структуры свидетельствует о том, что высокоскоростная пластическая деформация нержавеющей стали на макроуровне осуществляется скольжением, причем наличие в структуре грубых следов скольжения указывает на сильную локализацию пластической деформации. Одновременное действие нескольких систем скольжения в одном зерне в условиях ударного нагружения указывает на то, что приведенное сдвиговое напряжение достигает критического сдвигового напряжения в нескольких системах независимо от величины в них фактора Шмида.

При электронно-микроскопическом изучении деформационной структуры стали после нагружения наблюдается присутствие большого количества микродвойников деформации, которые образуются по плоскостям $\{111\}$ γ -фазы. (рис. 3 и 4). В работе [9] при изучении этой стали после ударно-волнового нагружения ударником со скоростью 229 м/с также наблюдалось образование двойников. В большинстве случаев микродвойники формируют большие скопления, в которых они в основном принадлежат к одной системе двойникования (рис. 3 и 4 а). Средняя толщина таких микродвойников составляет примерно 30–40 нм. О ма



лой толщине микродвойников свидетельствует также присутствие на микроэлектронограммах тонких диффузных штрихов, связывающих двойниковые и матричные отражения (рис. 3 б). Скопления микродвойников иногда пересекают микродвойники, принадлежащие другим системам двойникования. Такие микродвойники имеют существенно большие размеры и не образуют скоплений (рис. 4 б).

Кроме скоплений микродвойников, принадлежащих к одной системе двойникования, в структуре наблюдаются участки со скоплениями микродвойников, принадлежащих к двум системам (рис. 4 в, г). Среднее расстояние между микродвойниками составляет в этом случае $\sim 0,3\text{--}0,5$ мкм. Присутствие в деформационной структуре большого количества микродвойников указывает на то, что наряду со скольжением высокоскоростная пластическая деформация стали 12X18H10T в процессе взрывного нагружения на микроуровне осуществляется двойникованием.

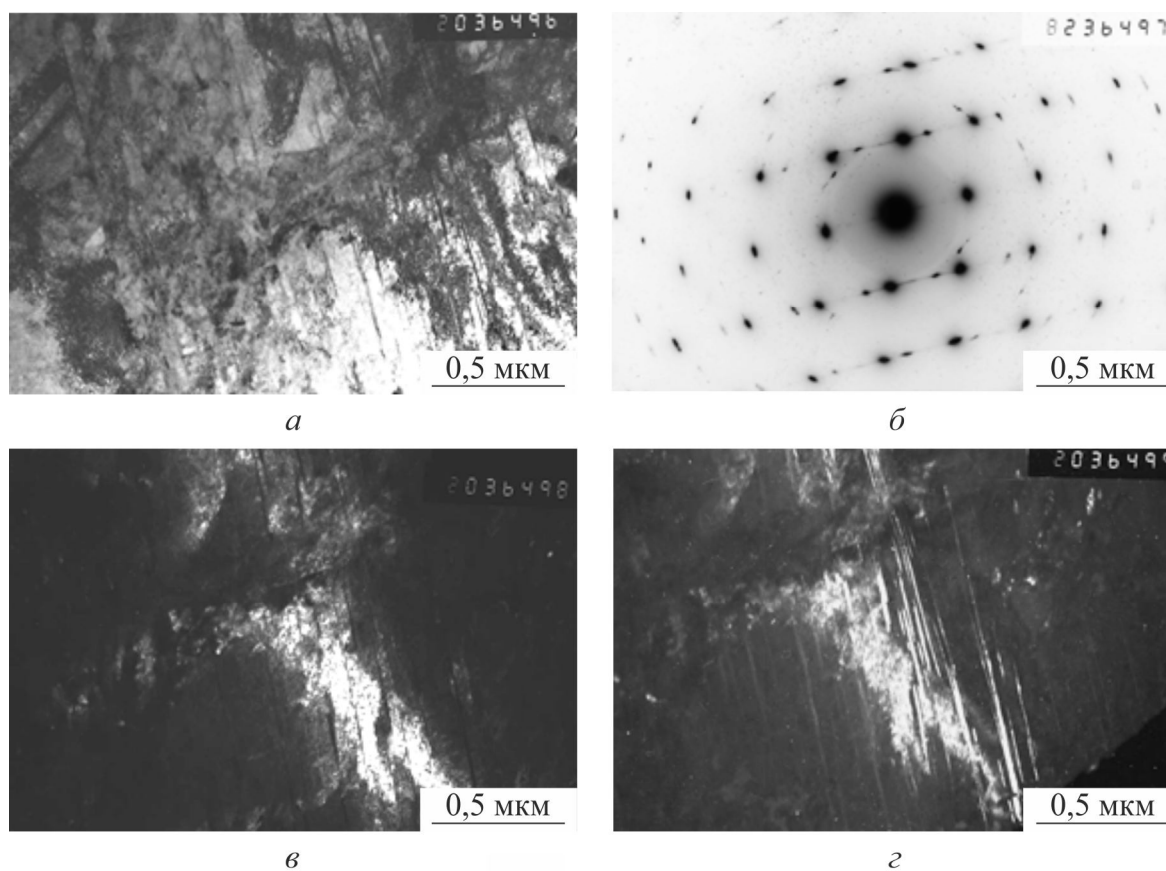


Рис. 3. Тонкие микродвойники в стали 12X18H10T после нагружения: *а* – светлопольное изображение; *б* – микроэлектронограмма к (*а*), ось зоны основной ориентации $[110]$; *в* – темнопольное изображение, полученное в матричном рефлексе $(1\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$; *г* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе двойника $(002)_{\gamma}$

Характерной особенностью деформационной структуры стали после ударного нагружения является отсутствие дефектов упаковки, образование которых происходит в этой стали при небольших величинах давления [1].

Увеличение намагниченности сохраненных оболочек свидетельствует о том, что в процессе взрывного нагружения протекает $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. На светлопольных изображениях структуры присутствие α -фазы обнаружить практически невозможно (рис. 5 а). Однако на микроэлектронограммах в некоторых случаях присутствуют слабые рефлексы, принадлежащие α -фазе (рис. 5 б, г). На темнопольных снимках, полученных в рефлексах α -фазы,



наблюдаются мелкие выделения размером $\sim 20\text{--}30$ нм, несколько вытянутые в направлении распространения микродвойников (рис. 5 в). Из-за того, что на микроэлектронограммах присутствуют только отдельные рефлексы α -фазы, определить ориентационные соотношения между γ -фазой и образующейся α -фазой сложно. Можно только установить, что плоскость (100) α -фазы параллельна плоскостям (110) γ -фазы. Выделения такой формы ранее наблюдались в [2]. Авторы этой работы назвали их мартенситными зародышами.

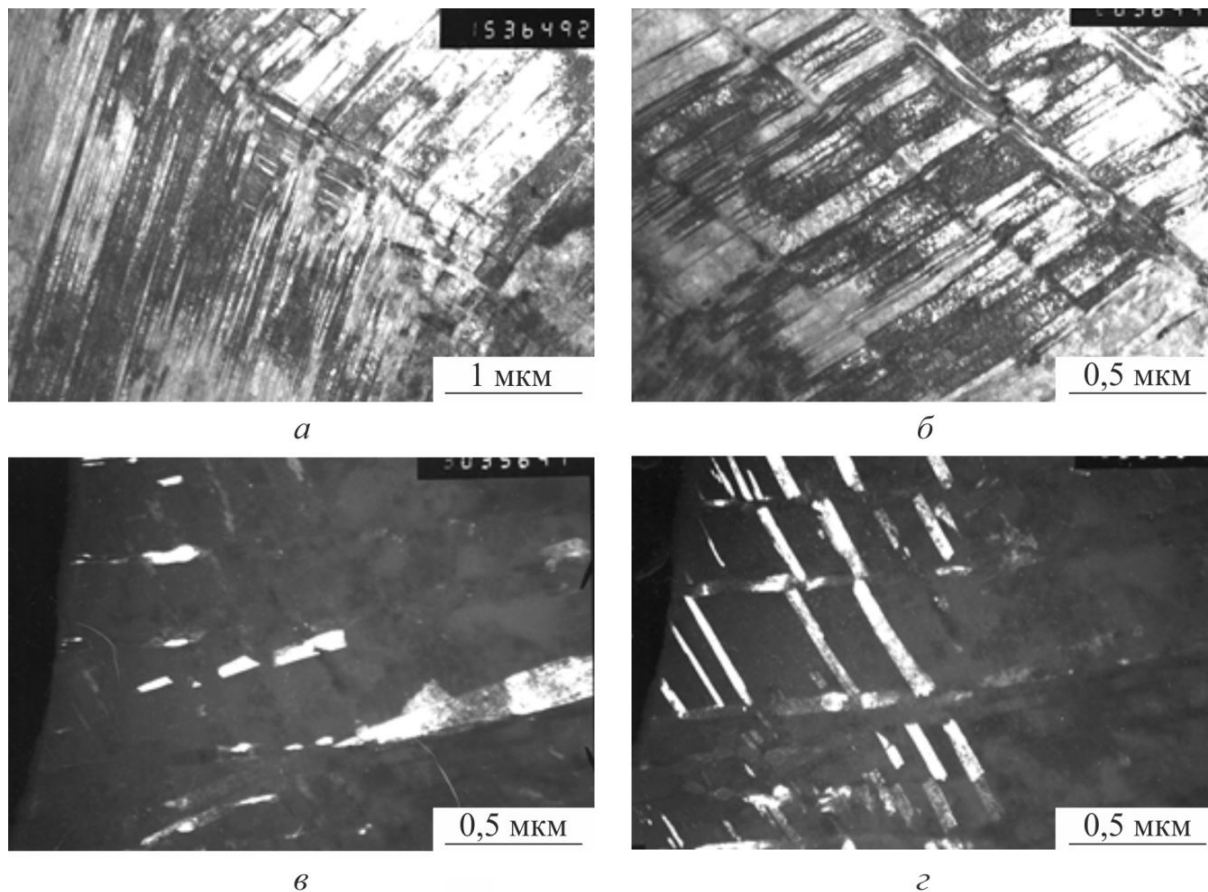


Рис. 4. Скопления микродвойников, принадлежащих к двум системам двойникования, в стали 12X18N10T после нагружения: *а, б* – светлопольные изображения; *в* – темнопольное изображение в рефлексе $(111)_{\gamma}$; *г* – темнопольное изображение в рефлексе $(002)_{\gamma}$

В местах пресечения микродвойников принадлежащих к разным системам двойникования происходит сложное изменение ориентации кристаллической решетки γ -фазы. Ранее в работах [2–3] отмечалось, что в таких местах происходит образование α -фазы. О возможности появления α -фазы в местах пересечения полос сдвига сообщалось в работах [10, 11].

В работе [12] при квазисферическом нагружении шаровых образцов из стали 12X18N10T, имеющей в исходном состоянии карбидную полосчатость, было обнаружено, что дисперсные кристаллы мартенсита образуются в полосах с карбидами. Из этого факта авторы сделали заключение, что частицы карбидов инициируют образование разнонаправленных двойников при ударно-волновом нагружении и при взаимодействии двойников в полосах с карбидами образуется мартенсит. Однако в нашем случае карбидная полосчатость в исходном состоянии отсутствовала. Поэтому нельзя связывать образование α -фазы с карбидной полосчатостью.

В работе [5] отмечалось, что при ударном нагружении превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ протекает очень слабо и количество выделений α -фазы сильно зависит от длительности импульса давления. Более продолжительный импульс создает более благоприятные условия для роста частиц α -фазы. Таким образом, небольшое количество образующейся α -фазы в исследованных



образцах можно объяснить малой продолжительностью импульса нагрузки в проведенных экспериментах.

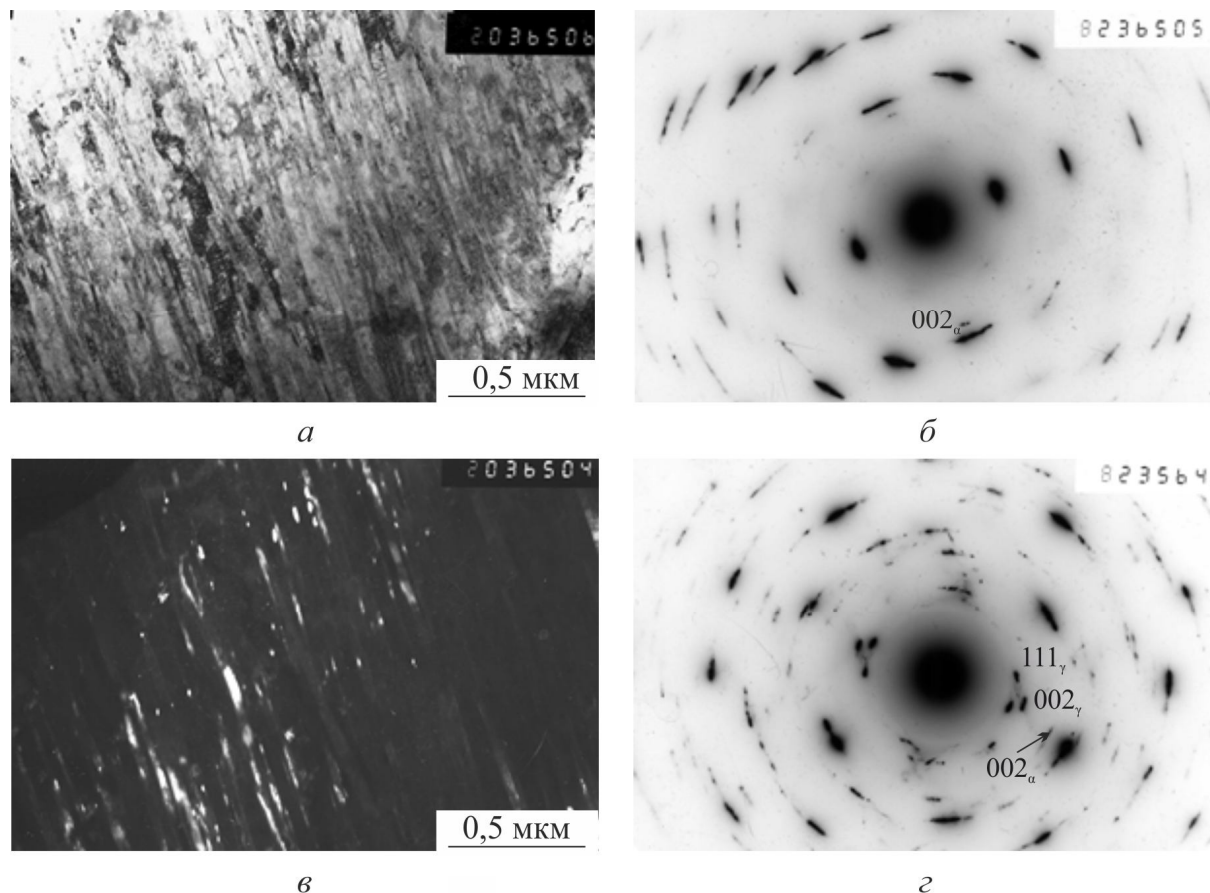


Рис. 5. Выделения α -фазы, образовавшиеся в стали 12X18H10T после ударного нагружения:
a – светлопольное изображение; *б* – микроэлектронграмма к (*a*), ось зоны $[112]_{\gamma}$;
в – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $(002)_{\gamma}$;
г – микроэлектронграмма к рис. 4 *в, г*

4. Заключение

Проведенное исследование показало, что под действием сферически сходящихся ударных волн происходит сильная локализация пластической деформации, приводящая к образованию большого количества грубых следов скольжения. Образование нескольких неэквивалентных систем скольжения в отдельных зернах указывает на то, что в процессе взрывного нагружения критическое напряжение сдвига одновременно достигается в нескольких системах. Наряду со скольжением основным механизмом высокоскоростной пластической деформации стали 12X18H10T является также двойникование. В условиях взрывного нагружения двойникование протекает очень интенсивно, приводя к образованию протяженных областей, состоящих из большого количества близко расположенных микродвойников.

Фазовое $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в процессе взрывного нагружения протекает в обеих оболочках независимо от их толщины. Образующаяся α -фаза в структуре нержавеющей стали наблюдается в виде мелких выделений.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация» № 01201463327) при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-11.



Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Выражаем благодарность Е. А. Козлову начальнику отдела РФЯЦ-ВНИИТФ за предоставление оболочек для исследования.

Литература

1. Meyers M. F., Murr L. E. Defect generation in shock-wave deformation // Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals / M. A. Meyers, L. E. Murr, eds. – New York: Plenum Press. – 1981. P. 487–530.
2. Sencer B. H., Maloy S. A., Gray III G. T. The influence of explosive-driven shock prestraining at 35 GPa and of high deformation on the structure/property behavior of 316 L austenitic stainless steel // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2005. – Vol. 36, iss. 7. – P. 1825–1831. – DOI: 10.1016/j.actamat.2005.03.037.
3. Lee Woel-Shyan, Lin Chi-Feng. Comparative study of the impact response and microstructure of 304L stainless steel with and without prestrain // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2002. – Vol. 33, iss. 9. – P. 2801–2810. – DOI: 10.1007/s11661-002-0265-4.
4. Murr L. E., Staudhammer K. P., Hecker S. S. Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part II. Microstructural Study // Metallurgical Transactions A. – 1982. – Vol. 13, iss. 4. – P. 627–635. – DOI: 10.1007/BF02644428.
5. The influence of explosive-driven “taylor-wave” shock prestraining on the structure/property behavior of 304 stainless steel / S. A. Malloy, G. T. Gray III, C. M. Cady, R. W. Rutherford, R. S. Hihson // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – Vol. 35, iss. 9. – P. 2617–2624. – DOI: 10.1007/s11661-004-0207-4.
6. Mechanical twins in 304 stainless steel after small-charge explosion / D. Ferraro, P. Matteis, G. Scavino, G. Ubertalli, M. G. Ienco, G. Pellati, P. Piccardo, M. R. Pinasco, E. Stagno, R. Montanari, M. E. Tata, G. Brandimarte, S. Petralia // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Vol. 424, iss 1–2, P. 23–32. DOI: 10.1016/j.msea.2006.02.036.
7. Special features in convergence dynamics of steel shells under their explosive loading. Results of laser-interferometric measurements / E. A. Kozlov, S. A. Brichikov, D. S. Boyarnikov, D. P. Kuchko, A. A. Degtyarev // The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 112, iss. 4. – P. 389–404. – DOI: 10.1134/S0031918X11040259.
8. Rutkowska-Gorczyca M., Podrez-Radziszwska M., Kajtoch J. Corrosion resistance and microstructure of steel AISI 316L after cold plastic deformation // Metallurgy and foundry engineering. – 2009. – Vol. 35, no. 1. – P. 35–42.
9. Borodin E. N., Atroshenko S. A., Mayer A. E. Distribution of dislocations and twins in copper and 18Cr-10Ni-Ti steel under shock-wave loading // Technical Physics. – 2014. – Vol. 59, iss. 8. – P. 1163–1170. – DOI: 10.1134/S1063784214080076.
10. Bogers A. J., Burgers W. G. Partial dislocations on the {110} planes in the B.C.C. lattice and the transition of the F.C.C. into the bcc lattice // Acta Metallurgica. – 1964. – Vol. 12, iss. 2. – P. 255–261. – DOI: 10.1016/0001-6160(64)90194-4.
11. Talonen J., Hanninen H. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55, iss. 18. – P. 6108–6118. – DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.015.
12. Formation of martensite in austenitic steel upon loading by quasi-spherical converging shock waves / V. I. Zel'dovich, A. E. Kheifets, N. Yu. Frolova, A. K. Muzyrya, A. Yu. Simonov // The Physics of Metals and Metallography. – 2013. – Vol. 114, iss. 12. – P. 1031–1037. – DOI: 10.1134/S0031918X13120090.



STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF TIN BRONZE NANOSTRUCTURED BY HIGH PRESSURE TORSION

A. V. Stolbovsky*, V. V. Popov, E. N. Popova

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: stolbovsky@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 (343) 378-35-74; fax: (343) 374-52-44

The evolution of the structure of bronze containing 7.4 wt. % Sn under severe plastic deformation by high pressure torsion has been studied by transmission electron microscopy and microhardness measurements. The thermal stability of the structures obtained has been investigated in subsequent annealing. It is demonstrated that the presence of an enhanced amount of impurities considerably retards the relaxation processes. It is shown that, along with an enhanced thermal stability of the nanostructures obtained, the transition from the overall growth of crystallite sizes at heating to the dramatic development of recrystallization processes in the alloy under study is much smoother than in pure metals.

Keywords: nanostructuring, nanostructures, severe plastic deformation, high-pressure torsion, grain boundaries, thermal stability, tin bronze.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.118-132

References

1. Valiev R.Z. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nature Materials*, 2004, vol. 3, pp. 511–516. DOI: 10.1038/nmat1180.
2. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M. J., Zhu Y. T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2006, vol. 58, iss. 4, pp. 33–39. DOI: 10.1007/s11837-006-0213-7.
3. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obyomnye nanostrukturnye metallicheskie materialy* [Bulk Nanostructured Metal Materials]. M., Akademkniga Publ., 2007, 398 p. ISBN 978-5-94628-217-8. (In Russian).
4. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, iss. 3, pp. 782–817. DOI:10.1016/j.actamat.2012.10.038.
5. Pippan R., Scheriau S., Hohenwarte A., Hafok M. Advantages and limitations of HPT: A review. *Materials Science Forum*, 2008, vol. 584–586, pp. 16–21. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.584-586.16.
6. Vorhauer A., Pippan R. Microstructure and thermal stability of tungsten based materials processed by means of Severe Plastic Deformation *Materials Science Forum*, 2003, vol. 426–432, pp. 2747–2752. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.2747.
7. Sabirov I., Pippan R. Characterization of tungsten fragmentation in a W–25 % Cu composite after high-pressure torsion. *Materials Characterization*, 2007, vol. 58, iss. 10, pp. 848–853. DOI: 10.1016/j.matchar.2006.08.001.
8. Popov V.V., Valiev R.Z., Popova E.N., Sergeev A.V., Stolbovsky A.V., Kazihanov V.U. Structure and properties of grain boundaries in submicrocrystalline W obtained by severe plastic deformation. *Defect and Diffusion Forum*, 2009, vol. 283–286, p. 629–638. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.629.
9. Popov V.V., Grabovetskaya G.P., Sergeev A.V., Mishin I.P., Timofeev A.N., Kovalenko E.V. Structure and properties of grain boundaries in submicrocrystalline molybdenum



prepared by high-pressure torsion. *The Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 109, iss. 5, pp. 556–562. DOI: 10.1134/S0031918X10050169.

10. Popova E.N., Popov V.V., Romanov E.P., Pilyugin V.P. Thermal stability of nanocrystalline Nb produced by severe plastic deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 101, iss. 1, pp. 52–67. DOI: 10.1134/S0031918X06010078.

11. Popova E.N., Popov V.V., Romanov E.P., Pilyugin V.P. Effect of the degree of deformation on the structure and thermal stability of nanocrystalline niobium produced by high-pressure torsion. *The Physics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 103, iss. 4, pp. 407–413. DOI: 10.1134/S0031918X0704014X.

12. Popov V.V., Popova E.N., Stolbovskiy A.V. Nanostructuring Nb by various techniques of severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, vol. 539, pp. 22–29. DOI:10.1016/j.msea.2011.12.082.

13. Schafner E., Pippin R. Effect of thermal treatment on microstructure in high pressure torsion (HPT) deformed nickel. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 387–389, pp. 799–804. DOI:10.1016/j.msea.2004.01.112.

14. Zhang H.W., Huang X., Pippin R., Hansen N. Thermal behavior of Ni (99.967 % and 99.5 % purity) deformed to an ultra-high strain by high pressure torsion. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, iss. 5, pp. 1698–1707. DOI:10.1016/j.actamat.2009.11.012.

15. Pilyugin V.P., Gapontseva T.M., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Shchinova L.I., Degtyarev M.V. Evolution of the structure and hardness of nickel upon cold and low-temperature deformation under pressure. *The Physics of Metals and Metallography*, 2008, vol. 105, iss. 4, pp. 409–419. DOI: 10.1134/S0031918X08040157.

16. Popov V.V., Popova E.N., Stolbovskii A.V., Pilyugin V.P., Arkhipova N.K. Nanostructuring of Nb by high-pressure torsion in liquid nitrogen and the thermal stability of the structure obtained. *The Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, iss. 3, pp. 295–301. DOI: 10.1134/S0031918X1203009X.

17. Popov V.V., Popova E.N., Stolbovskiy A.V., Pilyugin V.P. Thermal stability of nanocrystalline structure in niobium processed by high pressure torsion at cryogenic temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, iss. 3, pp. 1491–1496. DOI:10.1016/j.msea.2010.10.052.

18. Rathmayr G.B., Pippin R. Influence of impurities and deformation temperature on the saturation microstructure and ductility of HPT-deformed nickel. *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, iss. 19, pp. 7228–7240. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.08.023.

19. Popov V.V., Popova E.N., Kuznetsov D.D., Stolbovskii A.V., Pilyugin V.P. Thermal stability of nickel structure obtained by high-pressure torsion in liquid nitrogen. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 7, pp. 682–691. DOI: 10.1134/S0031918X14070060.

20. Popov V.V., Stolbovsky A.V., Popova E.N., Pilyugin V.P. Structure and thermal stability of Cu after severe plastic deformation. *Defect and Diffusion Forum*, 2010, vol. 297–301, pp. 1312–1321. DOI:10.4028/www.scientific.net/DDF.

21. Stolbovsky A.V., Popov V.V., Popova E. N., Pilyugin V.P. Structure, thermal stability, and state of grain boundaries of copper subjected to high-pressure torsion at cryogenic temperatures. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2014, vol. 78, iss. 9, pp. 908–916. DOI: 10.3103/S1062873814090299.

22. Oh-ishi K., Horita Z., Smits D.J., Valiev R.Z., Nemoto M., Langdon. T.G. Fabrication and thermal stability of a nanocrystalline Ni-Al-Cr alloy: comparison with pure Cu and Ni. *Journal of Materials Research*, 1999, vol. 14, iss. 11, pp. 4200–4207.

23. Pippin R., Scheriau S., Taylor A., Hafok M., Hohenwarter A., Bachmaier A. Saturation of fragmentation during severe plastic deformation. *Annual Review of Materials Research*, 2010, vol. 40, pp. 319–343. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104445.

24. Konkova T.N., Mironov S.Y., Korznikov A.V. Abnormal grain growth in cryogenically deformed copper. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2011, vol. 14, no. 4, pp. 29–38. (In Russian).



25. Konkova T.N., Mironov S.Y., Korznikov A.V. Room-temperature instability of the structure of copper deformed at a cryogenic temperature. *Russian metallurgy (Metally)*, 2011, vol. 2011, iss. 7, pp. 689–698. DOI: 10.1134/S0036029511070081.
26. Popova E.N., Romanov E.P., Sudareva S.V. A15 superconducting composites and high-strength Cu-Nb conductors. *The Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 96, iss. 2, pp. 146–159.
27. Popova E.N., Rodionova L.A., Sudareva S.V., Romanov E.P., Khlebova N.E., Chukin A.M. Influence of Different Deformation Techniques on the Structure of Bronze Matrix in Multifilamentary Nb₃Sn Composites. *The Physics of Metals and Metallography*, 1993, vol. 76, iss. 2, pp. 228–234.
28. Zhilyaev A.P., Lee S., Nurislamova G.V., Valiev R.Z., Langton T.G.. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion. *Scripta Materialia*, 2001, vol. 44, iss. 12, pp. 2753–2758. DOI:10.1016/S1359-6462(01)00955-1.
29. Tyumentsev, A.N., Ditenberg, I.A., Pinzhin, Yu.P., Korotaev, A.D., and Valiev, R.Z. Microstructure and Mechanisms of its Formation in Submicrocrystalline Copper Produced by Severe Plastic Deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2003, vol. 96, iss. 4, pp. 378–387.
30. Hebesberger T., Stuwe H.P., Vorhauer A., Wetscher F., Pippan R.. Structure of Cu deformed by high pressure torsion. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, iss. 2, pp. 393–402. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.043.



Подана в журнал: 17.09.2015
УДК 669-179:539.374:620.186:620.187.3:669.35'6
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.118-132

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ОЛОВЯНИСТОЙ БРОНЗЫ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

А. В. Столбовский*, В. В. Попов, Е. Н. Попова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: stolbovsky@imp.uran.ru; адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация.
Телефон: +7 (343) 378-35-74; факс: (343) 374-52-44

Методами просвечивающей электронной микроскопии и измерения микротвердости исследована эволюция структуры бронзы с содержанием 7,4 масс. % олова при интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением при комнатной температуре. Изучена термическая стабильность получаемой структуры при последующих отжигах. Показано, что повышенное содержание примесей существенно замедляет релаксационные процессы. Установлено, что наряду с повышенной термической стабильностью полученной наноструктуры, переход от равномерного общего увеличения размеров кристаллитов при нагреве к резкому развитию рекристаллизационных процессов в изучаемом сплаве заметно более плавный, чем в чистых металлах.

Ключевые слова: наноструктурирование, наноструктуры, интенсивная пластическая деформация, кручение под высоким давлением, границы зерен, термическая стабильность, оловянистая бронза.

1. Введение

В настоящее время наноструктурные и субмикроструктурные материалы привлекают большое внимание исследователей благодаря своему необычному механическому поведению и уникальным структуре и свойствам. Многочисленными исследованиями установлено, что объемные металлические наноструктурные материалы можно получать различными способами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–4]. Одним из преимуществ материалов, наноструктурированных интенсивной пластической деформацией, по сравнению с нанокристаллическими материалами, получаемыми с использованием порошковых технологий, является полное отсутствие пористости. Среди наиболее популярных способов ИПД особое место занимает кручение под высоким давлением (КВД) [5]. Этот метод позволяет проводить непрерывную деформацию материалов, даже хрупких и прочных, до очень высоких степеней, причем возможно изменять температуру деформирования в широком диапазоне. Для более твердых и хрупких металлов, например таких, как вольфрам и молибден, КВД проводят при повышенных температурах, что позволяет получать субмикроструктурную структуру [6–9]. КВД при комнатной температуре позволяет получать близкую к нанокристаллической структуру в Nb [10–12] и субмикроструктурную структуру в Ni [13–15], а проведение КВД при криогенной температуре позволило получить истинную нанокристаллическую структуру в ряде чистых металлов (Nb, Ni и технически чистая медь) [16–21].



Одной из важнейших проблем в создании наноструктурированных материалов с особыми свойствами является низкая термическая стабильность получаемых структур, особенно в чистых металлах [22, 23]. Как показано в работе [20], в высокочистой меди КВД при комнатной температуре позволяет получить крайне неоднородную субмикроструктурную структуру, измельчению которой препятствуют процессы динамического возврата и рекристаллизации. При криогенной температуре структура получается более однородной и дисперсной, но она крайне нестабильна, и кристаллиты растут даже при отогреве до комнатной температуры, т.е. происходит постдинамическая рекристаллизация. В меди технической чистоты присутствие примесей замедляет релаксационные процессы и, как следствие, способствует измельчению структуры, но даже в этом случае постдинамическая рекристаллизация не позволяет сохранить наноструктуру, полученную КВД при температуре жидкого азота [20, 21]. В связи с этим некоторые авторы вообще ставят под сомнение вопрос о целесообразности использования ИПД для формирования нанокристаллической структуры в меди [24, 25].

Представлялось интересным выяснить, возможно ли получить нанокристаллическую структуру и существенно повысить ее термическую стабильность за счет значительно более высокого содержания примесей, в частности, за счет легирования меди оловом в количестве нескольких процентов. Поэтому в настоящей работе изучено воздействие КВД и последующих отжигов на оловянистую бронзу Cu–7,4 % Sn, представляющую твердый раствор олова в меди.

2. Материал и методика исследования

В настоящей работе для исследования была выбрана бронза с содержанием 7,4 масс. % олова. Этот сплав представляет интерес не только как твердый раствор на основе меди, на котором будет сделана попытка преодолеть проблемы, возникающие при наноструктурировании этого металла. Оловянистая бронза является матрицей при создании сверхпроводящих композитов на основе соединения Nb₃Sn [26], в связи с чем ее изучение при различных экстремальных воздействиях является исключительно важным. Сплав Cu–7,4 % Sn в литом состоянии подвергли гомогенизирующему отжигу в вакуумной печи при температуре 750 °С в течение 2 ч, чтобы исключить влияние дендритной ликвации и выровнять состав по сечению образцов. Для деформации кручением под высоким давлением вырезали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,5 мм. Полученные диски деформировали на наковальнях Бриджмена под давлением 4 ГПа с угловой скоростью 0,3 об/мин на 0,25; 0,5; 1 и 5 оборотов при комнатной температуре. Истинную деформацию (ϵ) рассчитывали как сум-

му истинной деформации сдвигом $e_{сдв} = \ln \sqrt{1 + \left(\frac{\varphi \cdot R}{h_k}\right)^2}$ и осадкой $e_{осад} = \ln \frac{h_0}{h_k}$, где φ – угол

скручивания (рад), R – расстояние от оси вращения (мм), а h_0 и h_k – толщина образца до и после деформации [10]. Поскольку при КВД деформация распределена неравномерно, увеличиваясь от центра образцов к краю, далее анализировали и сравнивали структуру и микротвердость на середине радиуса дисков.

Для изучения термической стабильности полученной структуры некоторые образцы отжигали при температурах от 200 до 400 °С с выдержкой 1 ч. Все отжиги проводили в вакуумной трубчатой печи при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па.

Структуру деформированных и отожженных образцов изучали на просвет в электронных микроскопах Philips–CM30 SuperTwin и JEM–200CX с дальнейшей обработкой снимков в автоматизированном комплексе SIAMS–600 для построения распределения зерен по размерам. Микротвердость измеряли в оптическом комплексе НЕОРНОТ–21 с четырехгранной пирамидкой Викерса и рассчитывали по формуле $H = \frac{18192 \cdot P}{D^2}$, МПа, где P –



нагрузка в граммах, а D – диагональ отпечатка в микронах. Применяемая нагрузка составляла 70 г. Каждое значение D рассчитано как среднее по всем отпечаткам (не менее 9). Погрешность измерения микротвердости составила в среднем 2–3 % и не была выше 5 % при доверительной вероятности 0,95.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Поскольку, как отмечено выше, оловянистые бронзы широко используются при создании многоволоконных сверхпроводящих композитов на основе соединения Nb_3Sn , при производстве которых применяют большую пластическую деформацию многократным холодным волочением с промежуточными отжигами, то механизмы их деформации в условиях композита (в присутствии ниобиевых волокон) достаточно хорошо изучены [27]. Представлялось интересным выяснить поведение этого сплава при ИПД кручением под высоким давлением, выявить возможность его наноструктурирования и исследовать термическую стабильность получаемых структур.

На рис. 1 показаны зависимости микротвердости бронзы от расстояния степени деформации при комнатной температуре. Многие экспериментальные данные указывают на неравномерное распределение деформации по радиусу образца при КВД [28–30], хотя с увеличением степени деформации кручением под давлением (с ростом числа оборотов наковальни) эта неоднородность структуры и свойств (в частности микротвердости) выравнивается. Эта закономерность сохраняется и в рассматриваемом случае, как видно из рис. 1, где представлено изменение микротвердости по радиусу образцов бронзы после КВД с разными степенями деформации (расчётные значения на середине радиуса, $x = 2,5$, составляли от $e = 2,9$ для 0,25 об. до $e = 7,8$ для 5 об.). Деформирование проводилось при комнатной температуре. При небольших деформациях (малых углах поворота наковален) разница в микротвердости в центре и на периферии так же значительна, как и, например, в случае чистого ниобия [11], однако выравнивание микротвердости по всему сечению образцов происходит при гораздо меньших степенях деформации по сравнению с ниобием. Уже при деформации на 1 оборот ($e = 5,3$) достигается насыщение, и дальнейшее увеличение степени деформации не приводит к росту микротвердости. Отметим, что в ниобии насыщение, при котором структура больше не измельчается, а микротвердость не увеличивается с ростом степени деформации, наступает при КВД на 5 оборотов [11].

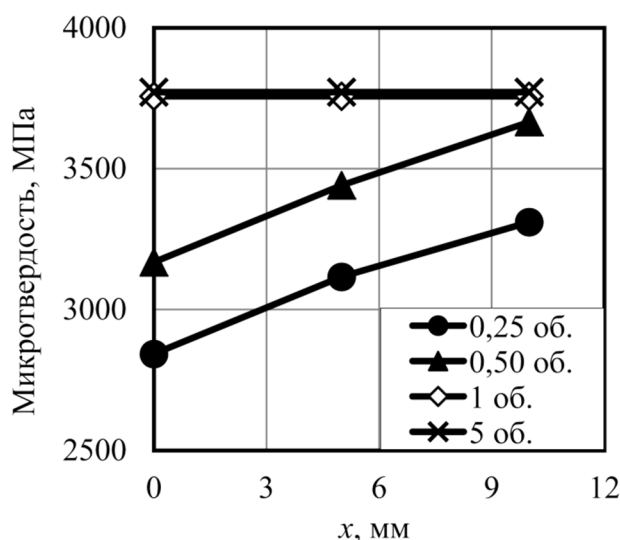


Рис. 1. Изменение микротвердости оловянистой бронзы по радиусу образцов (x – расстояние от центра образца) при разных степенях деформации КВД



В исследуемой бронзе значение микротвердости на стадии насыщения достигает 3750 МПа, что существенно выше, чем значение для меди технической чистоты в нанокристаллическом состоянии (около 2100 МПа) [20, 21].

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии структуры бронзы после 1 и 5 оборотов деформации кручением под высоким давлением при комнатной температуре. Структура бронзы после достижения деформации в 1 оборот уже не отличается от структуры при значительно большем числе оборотов. Это согласуется с данными по микротвердости (см. рис. 1) и можно утверждать, что и измельчение структуры выходит на насыщение уже при деформации на 1 оборот. Полученная структура является нанокристаллической, со средним размером зерен 65–70 нм.

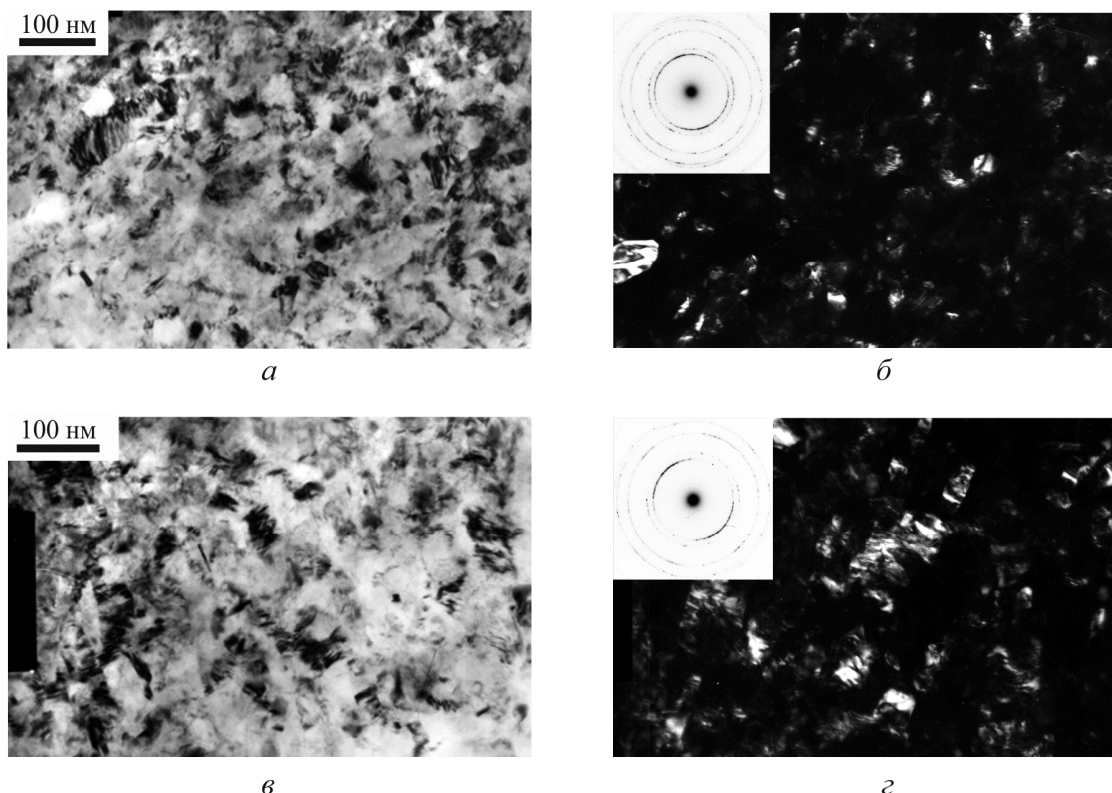


Рис. 2. Структура бронзы после КВД на 1 оборот (*а, б*) и на 5 оборотов (*в, з*): *а, в* – светлые поля; *б, з* – темные поля в рефлексе $(111)_{Cu}$ и электронограммы

На рис. 3 представлены гистограммы распределения зерен по размерам для 1 и 5 оборотов КВД. Хорошо видно, что эти гистограммы идентичны, они одномодальные, с узким распределением, указывающим не только на однородность структуры, но и на отсутствие признаков рекристаллизации, в отличие от того, что наблюдалось при деформировании меди [20, 21]. Важно отметить, что данные структуры, в отличие от меди, стабильны при длительном вылеживании при комнатной температуре.

Представлялось интересным изучить термическую стабильность полученных нанокристаллических структур, т. е. их эволюцию при нагреве.

Хотя структурное состояние образцов бронзы, деформированных на 1 и 5 оборотов, практически одинаково, их термическая стабильность может различаться, как это наблюдалось, например, в чистых Nb и Cu, где было обнаружено, что после более интенсивной деформации структура становится менее стабильной при последующем нагреве [11, 20]. Поэтому, несмотря на идентичность полученных после разных степеней деформации структур бронзы, были исследованы образцы после разных степеней деформации КВД, чтобы определить влияние степени деформации на их термическую стабильность.

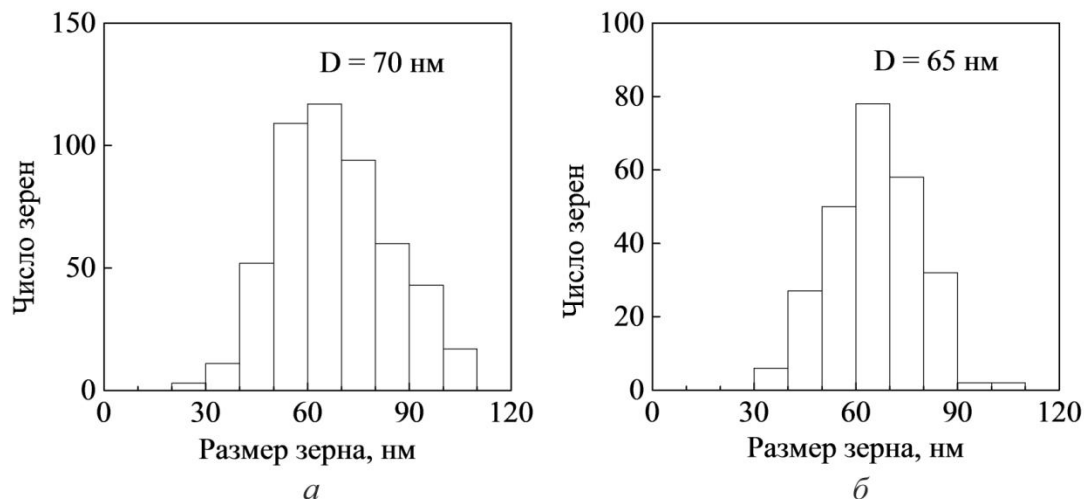


Рис. 3. Гистограммы распределения зерен по размерам в бронзе после КВД при комнатной температуре на 1 оборот (а) и на 5 оборотов (б)

Обнаружено, что микротвердость образцов оловянистой бронзы, подвергнутых КВД на 1 и 5 оборотов при комнатной температуре, при последующем нагреве изменяется в целом одинаково (рис. 4), т. е. поведение данного сплава несколько отличается от поведения ниобия и меди, в которых с увеличением степени деформации термическая стабильность структуры уменьшалась.

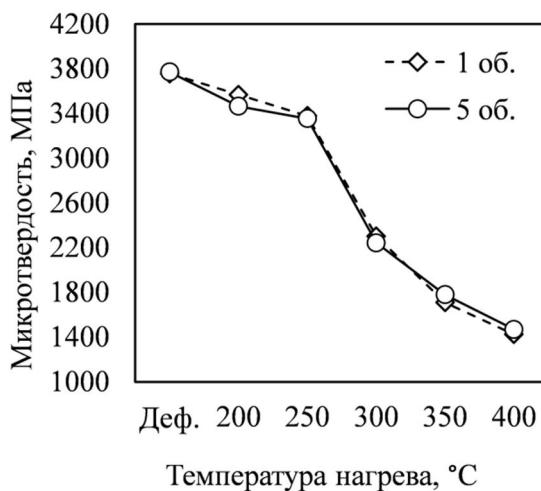


Рис. 4. Микротвердость оловянистой бронзы после КВД на 1 и 5 оборотов и последующего отжига

На рис. 4 хорошо видны два этапа изменения микротвердости. На первом низкотемпературном этапе (при отжигах в интервале 200–250 °C) микротвердость снижается плавно и не очень сильно. Для второго этапа, который начинается от температуры 250 °C, характерно резкое падение микротвердости с постепенным выходом на более пологое убывание ее значений при температурах нагрева выше 300 °C.

Исследования структуры показали, что после отжига при температуре 200 °C структура и размер кристаллитов изменяются незначительно по сравнению с исходным деформированным состоянием. В большинстве зерен виден смазанный искривленный контраст, характерный для деформированного кручением состояния, а все электронограммы – кольцевые, с большим количеством рефлексов на дебаевских кольцах (рис. 5 б, г). Снижение твердости в данном случае, по-видимому, обусловлено протеканием процессов возврата, по-



сколько заметных изменений в структуре не происходит, хотя можно отметить несколько более четкие границы кристаллитов.

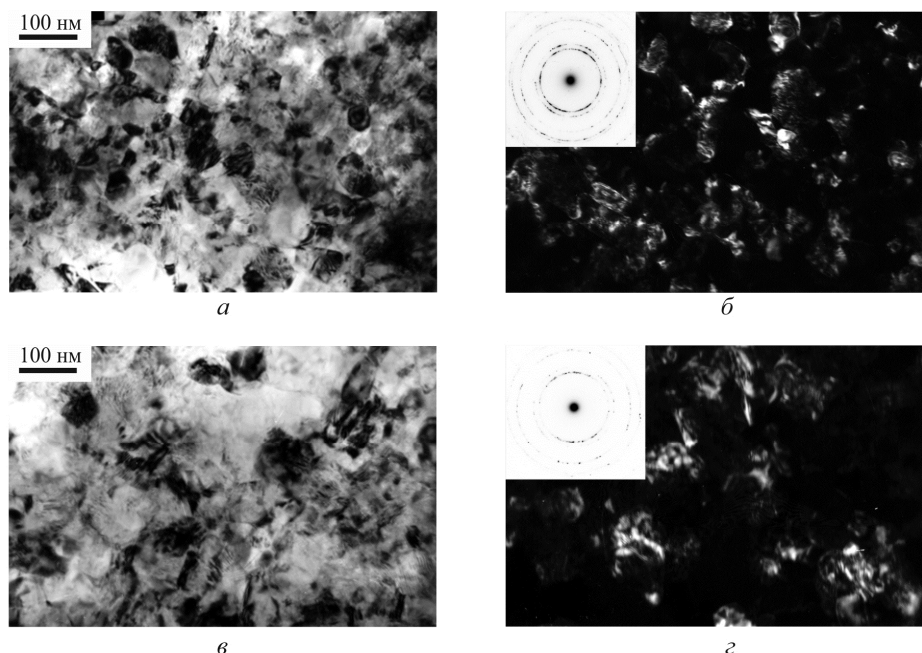


Рис. 5. Структура бронзы после КВД на 1 (*a, б*) и 5 (*в, г*) оборотов и отжига при 200 °С: *a, в* – светлые поля; *б, г* – темные поля в рефлексах (111)_{Cu} и электронограммы

Повышение температуры отжига до 250 °С также не приводит к существенным изменениям параметров структуры, хотя уже заметно некоторое увеличение среднего размера зерен (рис. 6). Границы зерен несколько выпрямляются и становятся более четкими, хотя характерный для деформированного состояния искривленный контраст в теле некоторых зерен еще достаточно сильно выражен, как и при более низкой температуре отжига, и на электронограммах значительных изменений не наблюдается, т. е. сохраняется большое число рефлексов на Дебаевских кольцах.

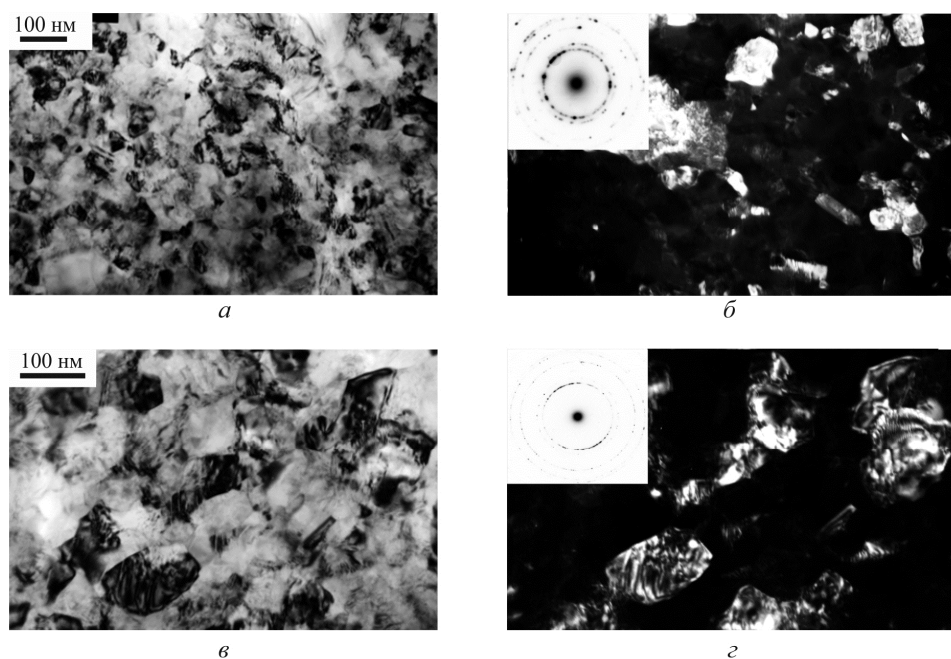


Рис. 6. Структура бронзы после КВД на 1 (*a, б*) и 5 (*в, г*) оборотов и отжига при 250 °С: *a, в* – светлые поля; *б, г* – темные поля в рефлексах (111)_{Cu} и электронограммы



Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к резким изменениям в структуре. Так, при температуре отжига 300 °С наблюдается интенсивный рост зерен и структура становится субмикроструктурной с размером кристаллитов более 200 нм (рис. 7). При этом формируются двойники отжига, характерные для рекристаллизованной структуры медных сплавов. Границы зерен полностью выпрямляются и наиболее часто наблюдаются стыки зерен под углом в 120°. На электронограммах присутствуют отражения от одной или нескольких плоскостей, что также указывает на полностью рекристаллизованную структуру. Таким образом, можно заключить, что начиная с температуры отжига 300 °С структура становится полностью рекристаллизованной. Увеличение температуры отжига до 350 °С приводит к дальнейшему росту размеров кристаллитов и структура приближается к микроструктурной (рис. 8).

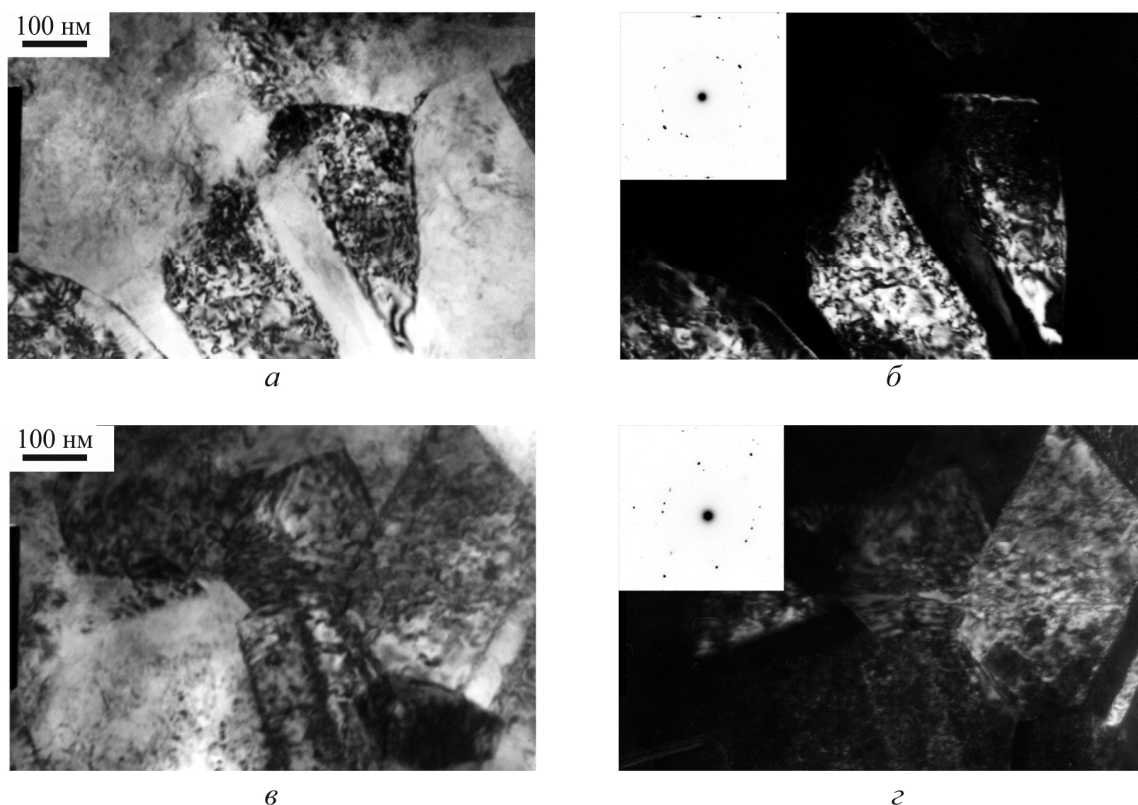


Рис. 7. Структура бронзы после КВД на 1 (*а, б*) и 5 (*в, г*) оборотов и отжига при 300°С:
а, в – светлые поля; *б, г* – темные поля в рефлексах (111)_{Cu} и электронограммы

Анализ полученных снимков с построением гистограмм распределения зерен по размерам наглядно демонстрирует изменение структуры при отжиге (рис. 9). Средний размер кристаллитов очень незначительно увеличивается от 65–70 нм в образцах, деформированных на 1 и 5 оборотов, до 80–90 нм в образцах, отожженных при 200 °С в течение 1 ч, что свидетельствует об относительно хорошей термической стабильности получаемых структур по сравнению с чистой и технической чистой медью. Процессы, происходящие в деформированной бронзе при нагреве до 200 °С, являются в основном релаксационными.

Нагрев до 250 °С приводит к увеличению среднего размера кристаллитов до 100 нм для 1 оборота и 110 нм для 5 оборотов, однако распределение все еще является узким и однородным, без явных признаков рекристаллизации, т.е. без появления комплекса структурных элементов другой (рекристаллизационной) природы, в том числе отдельных зерен аномально больших размеров, появление которых привело бы к бимодальному распределению по размерам.



В случае нагрева до 300 °С наблюдается резкое изменение в распределениях зерен по размерам, как для КВД на 1 оборот (рис. 9 в), так и для КВД на 5 оборотов (рис. 9 з) – распределения становятся неоднородными, присутствуют зерна с аномально большими размерами 300–500 нм при среднем размере кристаллитов 230 нм для 1 оборота и 260 нм для 5 оборотов, что также свидетельствует о начале и интенсивном протекании рекристаллизационных процессов.

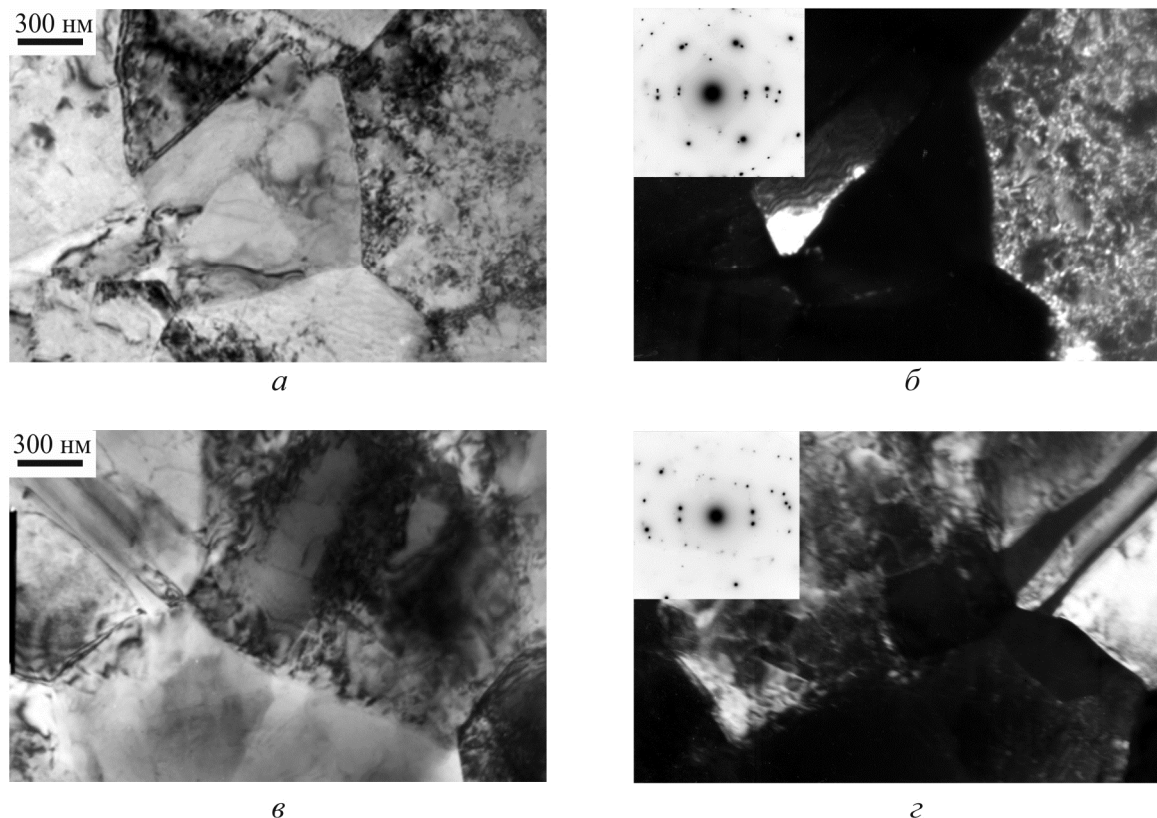


Рис. 8. Структура бронзы после КВД на 1 (а, б) и 5 (в, з) оборотов и отжига при 350 °С: а, в – светлые поля; б, з – темные поля в рефлексах (111)_{Cu} и электронограммы

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при наноструктурировании оловянистой бронзы методом КВД при комнатной температуре признаки динамической рекристаллизации не наблюдаются и получаемая нанокристаллическая структура стабильна как при комнатной температуре, так и при нагреве до 200 °С.

Нагрев до 250 °С также не приводит к интенсивному протеканию рекристаллизации, однако наблюдается некоторый рост среднего размера зерен и структура становится субмикроструктурной. В то же время статистический анализ выявил некоторые различия в средних размерах структурных элементов для 1 и 5 оборотов, хотя на графиках микротвердости различия между образцами, продеформированными на разные степени деформации, не прослеживается. Так, в образце, продеформированном на меньшее количество оборотов, при исходной (после деформации) структуре со средним размером кристаллитов 70 нм против 65 нм для образца с большей деформацией (рис. 3), средний размер кристаллитов при нагреве на каждой температуре отжига несколько меньше, чем в более сильно деформированном образце (рис. 9). Начиная с нагрева на 200 °С (рис. 9 а, б) разница в среднем размере кристаллитов составляет 10 нм и остается такой же при отжиге 250 °С (рис. 9 в, з), а при нагреве на 300 °С она увеличивается до 30 нм (рис. 9 д, е). Это указывает на несколько меньшую терм-



ческую стабильность образцов с большей деформацией, как и в случае ниобия [11] и меди [20, 21], хотя для бронзы это различие не столь сильно выражено.

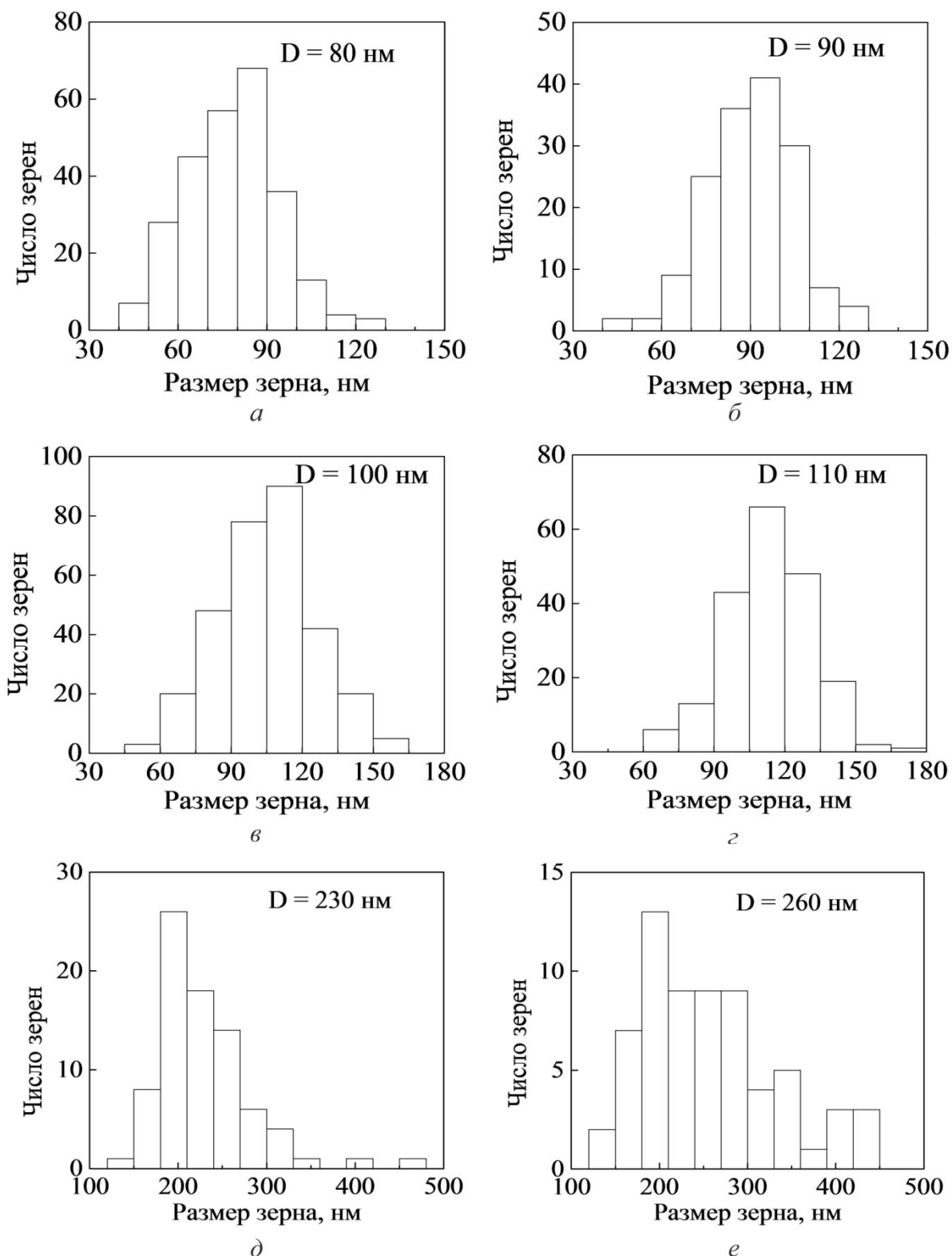


Рис. 9. Гистограммы распределения зерен по размерам в оловянистой бронзе после КВД на 1 и 5 оборотов и отжига при различных температурах:

- a* – КВД на 1 оборот и отжиг при 200 °С; *б* – КВД на 5 оборотов и отжиг при 200 °С;
- в* – КВД на 1 оборот и отжиг при 250 °С; *г* – КВД на 5 оборотов и отжиг при 250 °С;
- д* – КВД на 1 оборот и отжиг при 300 °С; *е* – КВД на 5 оборотов и отжиг при 300 °С



4. Заключение

Таким образом, влияние существенного увеличения концентрации примесных атомов в меди выражается в очевидном улучшении ее способности к наноструктурированию и к получению наноструктурного состояния уже при относительно малой степени деформации – даже при одном обороте КВД при комнатной температуре. Увеличение степени деформации до 5 оборотов не дает дополнительного вклада в измельчение структуры и упрочнение, и материал выходит на стабильную стадию, когда с увеличением степени деформации размеры зерен и микротвердость не меняются уже после 1 оборота КВД.

Повышенное содержание примесей, очевидно, замедляет и релаксационные процессы. Наряду с повышенной термической стабильностью полученных наноструктур, переход от равномерного общего увеличения размеров кристаллитов при нагреве к резкому развитию рекристаллизационных процессов становится более сглаженным, чем в чистых металлах.

Влияние степени деформации на термическую стабильность получаемой структуры бронзы также не столь значительно, как в чистых металлах. Общий анализ размеров зерен указывает на несколько более высокую стабильность менее деформированного (на 1 оборот) образца, в котором релаксационные и рекристаллизационные процессы протекают несколько менее интенсивно по сравнению с образцом, продеформированным на 5 оборотов, причем наиболее заметно разница в структуре проявляется при температуре отжига 300 °С.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственной программы «Спин» № 01201463330 при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект 15-9-2-44) и РФФИ (проект 15-03-03103).

Литература

1. Valiev R. Z. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3. – P. 511–516. – DOI: 10.1038/nmat1180.
2. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer, Y. T. Zhu // *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. – 2006. – Vol. 58. – Iss. 4. – P. 33–39. – DOI: 10.1007/s11837-006-0213-7.
3. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с. – ISBN 978-5-94628-217-8.
4. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – Iss. 3. – P. 782–817. – DOI:10.1016/j.actamat.2012.10.038.
5. Advantages and limitations of HPT: A review / R. Pippan, S. Scheriau, A. Hohenwarte, M. Hafok // *Materials Science Forum*. – 2008. – Vol. 584–586. – P. 16–21. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.584-586.16.
6. Vorhauer A., Pippan R. Microstructure and thermal stability of tungsten based materials processed by means of Severe Plastic Deformation // *Materials Science Forum*. – 2003. – Vol. 426–432. – P. 2747–2752. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.2747.
7. Sabirov I., Pippan R. Characterization of tungsten fragmentation in a W–25% Cu composite after high-pressure torsion // *Materials Characterization*. – 2007. – Vol. 58, iss. 10. – P. 848–853. – DOI: 10.1016/j.matchar.2006.08.001.
8. Structure and properties of grain boundaries in submicrocrystalline W obtained by severe plastic deformation / V. V. Popov, R. Z. Valiev, E. N. Popova, A. V. Sergeev, A. V. Stolbovsky, V. U. Kazihanov // *Defect and Diffusion Forum*. – 2009. – Vol. 283–286. – P. 629–638. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.629.



9. Structure and properties of grain boundaries in submicrocrystalline molybdenum prepared by high-pressure torsion / V. V. Popov, G. P. Grabovetskaya, A. V. Sergeev, I. P. Mishin, A. N. Timofeev, E. V. Kovalenko // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2010. – Vol. 109, iss. 5. – P. 556–562. – DOI: 10.1134/S0031918X10050169.
10. Thermal stability of nanocrystalline Nb produced by severe plastic deformation / E. N. Popova, V. V. Popov, E. P. Romanov, V. P. Pilyugin // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 101, iss. 1. – P. 52–67. – DOI: 10.1134/S0031918X06010078.
11. Effect of the degree of deformation on the structure and thermal stability of nanocrystalline niobium produced by high-pressure torsion / E. N. Popova, V. V. Popov, E. P. Romanov, V. P. Pilyugin // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2007. – Vol. 103, iss. 4. – P. 407–413. – DOI: 10.1134/S0031918X0704014X.
12. Popov V. V., Popova E. N., Stolbovskiy A. V. Nanostructuring Nb by various techniques of severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 539. – P. 22–29. – DOI:10.1016/j.msea.2011.12.082.
13. Schafler E., Pippan R. Effect of thermal treatment on microstructure in high pressure torsion (HPT) deformed nickel // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 387–389. – P. 799–804. – DOI:10.1016/j.msea.2004.01.112.
14. Thermal behavior of Ni (99.967% and 99.5% purity) deformed to an ultra-high strain by high pressure torsion / H. W. Zhang, X. Huang, R. Pippan, N. Hansen // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, iss. 5. – P. 1698–1707. – DOI:10.1016/j.actamat.2009.11.012.
15. Evolution of the structure and hardness of nickel upon cold and low-temperature deformation under pressure / V. P. Pilyugin, T. M. Gapontseva, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, L. I. Shchinova, M. V. Degtyarev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2008. – Vol. 105, iss. 4. – P. 409–419. – DOI: 10.1134/S0031918X08040157.
16. Nanostructuring of Nb by high-pressure torsion in liquid nitrogen and the thermal stability of the structure obtained / V. V. Popov, E. N. Popova, A. V. Stolbovskii, V. P. Pilyugin, N. K. Arkhipova // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2012. – Vol. 113, iss. 3. – P. 295–301. – DOI: 10.1134/S0031918X1203009X.
17. Thermal stability of nanocrystalline structure in niobium processed by high pressure torsion at cryogenic temperatures / V. V. Popov, E. N. Popova, A. V. Stolbovskii, V. P. Pilyugin // *Materials Science and Engineering: A*. – Vol. 528, iss. 3. – P. 1491–1496. – DOI:10.1016/j.msea.2010.10.052.
18. Rathmayr G. B., Pippan R. Influence of impurities and deformation temperature on the saturation microstructure and ductility of HPT-deformed nickel // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59, iss. 19. – P. 7228–7240. – DOI: 10.1016/j.actamat.2011.08.023.
19. Thermal stability of nickel structure obtained by high-pressure torsion in liquid nitrogen / V. V. Popov, E. N. Popova, D. D. Kuznetsov, A. V. Stolbovskii, V. P. Pilyugin // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2014. – Vol. 115, iss. 7. – P. 682–691. – DOI: 10.1134/S0031918X14070060.
20. Structure and thermal stability of Cu after severe plastic deformation / V. V. Popov, A. V. Stolbovsky, E. N. Popova, V. P. Pilyugin // *Defect and Diffusion Forum*. – 2010. – Vol. 297–301. – P. 1312–1321. – DOI:10.4028/www.scientific.net/DDF.
21. Structure, thermal stability, and state of grain boundaries of copper subjected to high-pressure torsion at cryogenic temperatures / A. V. Stolbovsky, V. V. Popov, E. N. Popova, V. P. Pilyugin // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2014. – Vol. 78, iss. 9. – P. 908–916. – DOI: 10.3103/S1062873814090299.
22. Fabrication and thermal stability of a nanocrystalline Ni-Al-Cr alloy: comparison with pure Cu and Ni / K. Oh-ishi, Z. Horita, D. J. Smitz, R. Z. Valiev, M. Nemoto, T. G. Langdon // *Journal of Materials Research*. – 1999. – Vol. 14, iss. 11. – P. 4200–4207.



23. Saturation of fragmentation during severe plastic deformation / R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Vol. 40. – P. 319–343. – DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104445.
24. Конькова Т. Н., Миронов С. Ю., Корзников А. В. Аномальный рост зерен в криогенно-деформированной меди // *Физическая мезомеханика*. – 2011. – Т. 14, № 4. – С. 29–38.
25. Konkova T. N., Mironov S. Y., Korznikov A. V. Room-temperature instability of the structure of copper deformed at a cryogenic temperature // *Russian metallurgy (Metally)*. – 2011. – Vol. 2011, iss. 7. – P. 689–698. – DOI: 10.1134/S0036029511070081.
26. Popova E. N., Romanov E. P., Sudareva S. V. A15 superconducting composites and high-strength Cu–Nb conductors // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2003. – Vol. 96, iss. 2. – P. 146–159.
27. Influence of Different Deformation Techniques on the Structure of Bronze Matrix in Multifilamentary Nb₃Sn Composites / E. N. Popova, L. A. Rodionova, S. V. Sudareva, E. P. Romanov, N. E. Khlebova, A. M. Chukin // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1993. – Vol. 76, iss. 2. – P. 228–234.
28. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion / A. P. Zhilyaev, S. Lee, G. V. Nurislamova, R. Z. Valiev, T. G. Langton // *Scripta Materialia*. – 2001. – Vol. 44, iss. 12. – P. 2753–2758. – DOI:10.1016/S1359-6462(01)00955-1.
29. Microstructure and Mechanisms of its Formation in Submicrocrystalline Copper Produced by Severe Plastic Deformation / A. N. Tyumentsev, I. A. Ditenberg, Yu. P. Pinzhin, A. D. Korotaev, and R. Z. Valiev // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2003. – Vol. 96, iss. 4. – P. 378–387.
30. Structure of Cu deformed by high pressure torsion / T. Hebesberger, H. P. Stuwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, R. Pippan // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, iss. 2. – P. 393–402. – DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.043.



MICROSTRUCTURE OF AN EQUIATOMIC CuPd ALLOY AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND SUBSEQUENT ORDERING

O. V. Antonova, O. S. Novikova*, A. Yu. Volkov

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: novikovav@imp.uran.ru, address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3744054; fax: +7 343 3745244

The microstructure of an equiatomic CuPd alloy after severe plastic deformation (SPD) and prolonged heat treatment in the ordering temperature range has been studied. A highly fragmented nonuniform microstructure with high defect density is shown to be observed after SPD. After prolonged heat treatment, the bulk of the material is recrystallized and B2-type ordered (average grain size is 0.3 to 0.35 μm).

Keywords: copper-palladium alloys, severe plastic deformation, phase transformations, microstructure.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.133-138

References

1. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Calculating the main parameters of a membrane reformer with a production rate of 40 m³ /h designed for producing highly pure hydrogen from natural gas. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2015, iss. 3, pp. 109–121. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.109-121.
2. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. Palladium alloys for hydrogen power engineering. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*, 2006, vol. 50, no. 4, pp. 36–40. (In Russian).
3. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium). *Journal of Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, issue 2, pp 231–243. DOI: 10.1007/BF02645723.
4. Volkov A.Yu, Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 581, pp. 625–631. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.132.
5. Kuranov A.A., Berseneva F.N., Sasinova R.A. Laptevskii A.S. Ordering and mechanical properties of Pd-Cu alloys. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1983, vol. 56, no. 3, pp. 600–603. (In Russian).
6. Antonova O.V., Novikova O.S., Antonov B.D., Volkov A.Yu. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of the Cu–47Pd (at %) Alloy during Atomic Ordering after Severe Plastic Deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, iss 4, pp. 401–412. DOI: 10.1134/S0031918X1504002X.
7. Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J. *Electron Microscopy of Thin Crystals*, London, Butterworths, 1965, 549 p.
8. Mishin O.V., Godfrey A., Juul Jensen D., Hansen N. Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, iss. 14, pp. 5354–5364. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.05.024.



Подана в журнал: 10.09.2015
УДК 669.3'234:539.89:536.425
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.133-138

МИКРОСТРУКТУРА ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА CuPd ПОСЛЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

О. В. Антонова, О. С. Новикова*, А. Ю. Волков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: novikovav@imp.uran.ru, адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Россия. Телефон: +7 343 374-40-54; факс: +7 343 374-52-44

Проведено исследование микроструктуры эквиатомного сплава CuPd после мегапластической деформации (МПД) и после длительной термообработки в области температур упорядочения. Показано, что после МПД наблюдается микроструктура неоднородной морфологии, сильно фрагментированная и с высокой плотностью дефектов. После длительного отжига основной объем материала занимают рекристаллизованные зёрна размером 0,3–0,35 мкм, упорядоченные по типу В2.

Ключевые слова: сплавы медь – палладий, мегапластическая деформация, фазовые превращения, микроструктура.

1. Введение

Одним из актуальных направлений исследований в современных водородных технологиях является создание эффективных и экономичных систем для производства высокочистого водорода [1]. Сплавы медь – палладий вблизи эквиатомного состава являются перспективными материалами для водородной энергетики [2], так как практически не проявляют чувствительности к присутствию сероводорода, свойственную для чистого палладия, при одновременном снижении стоимости за счет большого содержания меди.

Согласно фазовой диаграмме [3], ниже температуры 510 °С сплав находится в двухфазной области (А1+В2) (А1 – неупорядоченная ГЦК-фаза; В2 – упорядоченная ОЦК-фаза).

Ранее нами было показано [4], что мегапластическая деформация (МПД) существенно ускоряет формирование упорядоченной структуры в эквиатомном сплаве CuPd. Рентгеноструктурный анализ сплава CuPd после МПД и последующего длительного отжига зафиксировал практически однофазное, упорядоченное по типу В2 состояние. В полученном структурном состоянии сплав имеет значение удельного электросопротивления $\rho=5,48 \times 10^{-8}$ Ом·м, что существенно ниже приведенных в литературе данных. Таким образом, использованный в [4] подход: длительный низкотемпературный отжиг после МПД впервые позволил сформировать в эквиатомном сплаве CuPd хорошо упорядоченное состояние. Именно в этом состоянии сплавы медь – палладий вблизи эквиатомного состава имеют перспективы использования в качестве мембран для сепарации водорода из газовых смесей.

В литературе отсутствуют микроструктурные исследования сплава CuPd после различных термомеханических обработок, за исключением [5]. Целью настоящей работы является проведение электронно-микроскопического исследования микроструктуры эквиатомного сплава CuPd после МПД прокаткой на высокие степени и последующих термообработок.



2. Материал и методика

Сплав получали из меди и палладия чистотой 99,98 % методом двойного переplava в вакууме не хуже 10^{-2} Па с разливкой в графитовый тигель. Полученный слиток диаметром 8 мм был гомогенизирован в течение 3 часов при температуре 850 °С, а затем закален в воде. Состав сплава, согласно рентгеновскому микроанализу (Supersprobe – JСХА – 733), соответствует следующему соотношению: Cu (49,8 ат. %) – Pd (50,2 ат. %). Слиток диаметром 8 мм подвергался прокатке до получения ленты толщиной 0,2 мм (истинная деформация $\epsilon \approx 3,8$) без промежуточных отжигов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku методом непрерывной съемки со скоростью 4 °/мин для съемки полной дифрактограммы и со скоростью 1 °/мин для выделенных участков. Излучение CuK_α было монохроматизировано графитовым монокристаллом.

Исследование микроструктуры осуществляли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 200-СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ.

3. Результаты и обсуждение

Как отмечалось выше, сплав был подвергнут МПД от слитка до получения образцов требуемых размеров без промежуточных отжигов, при этом не наблюдалось каких-либо признаков разрушения. Ранее нами было установлено, что такая высокая пластичность сплавов Cu–(47–55) ат. % Pd объясняется процессами динамического возврата [6].

Согласно данным РСА, эквиатомный сплав CuPd после МПД ($\epsilon \approx 3,8$) имеет однофазную ГЦК-структуру (А1). Рентгенограмма этого образца отличается наличием ярко выраженной текстуры (220). Параметр решетки сплава CuPd, претерпевшего МПД, составляет $a = 0,3770$ нм [4].

На рис. 1 а приведено наиболее типичное изображение микроструктуры после деформации $\epsilon \approx 3,8$. Видно, что на разных участках снимка наблюдается структура различной морфологии. В местах, указанных на рисунке стрелками, видны мелкие кристаллиты размерами $\leq 0,1$ мкм. Можно также различить слабые очертания деградированной полосовой структуры, например в левом углу рис. 1 а. На светлопольном изображении не фиксируются отчетливые границы от других структурных элементов. На микродифракции (МД) с центрального участка рис. 1 а наблюдается близкое к кольцевому расположение рефлексов (рис. 1 б), что указывает на большое количество элементов структуры разной ориентировки в выделенном объеме. Система колец отражения соответствует положению рефлексов, характерных для ГЦК-решетки (А1-фаза): первое кольцо – отражения от плоскостей типа $\{111\}$, второе – $\{200\}$, третье – $\{220\}$, четвертое – $\{311\}$. На электронограмме видны также рефлексы, которым соответствует межплоскостное расстояние $d=0,326$ нм (один из них отмечен символом □). Они не принадлежат ни А1 (ГЦК), ни В2-фазе (ОЦК); в настоящей работе их природа не была выяснена. Более подробно проследить детали микроструктуры можно по темнопольным изображениям в группе рефлексов $\vec{g} = \langle 111 \rangle$, один из которых выделен на МД символом ○ (рис. 1 б). Рефлексы с азимутальной разориентировкой $\sim 3^\circ$ формируют контраст на полосе неправильной формы шириной приблизительно 0,35 мкм; также видны очертания полосы, расположенной почти перпендикулярно к первой (рис. 1 в). При этом существенное различие в интенсивности контраста указывает на фрагментацию внутри выделенных объемов. Этот эффект отчетливо проступает при большем увеличении (рис. 1 г). Следует отметить, что в ходе исследования мы практически не наблюдали ни отдельных дислокаций, ни сложных дислокационных конфигураций. Контраст на электронно-микроскопических изображениях имеет много общего с картиной муара (указан стрелкой на рис. 1 г). Такое явление может быть вызвано малыми различиями межплоскостного расстояния по толщине фольги [7], которые возникают в результате искажений кристаллической решетки вследствие МПД [8], а также при концентрационных неоднородностях.

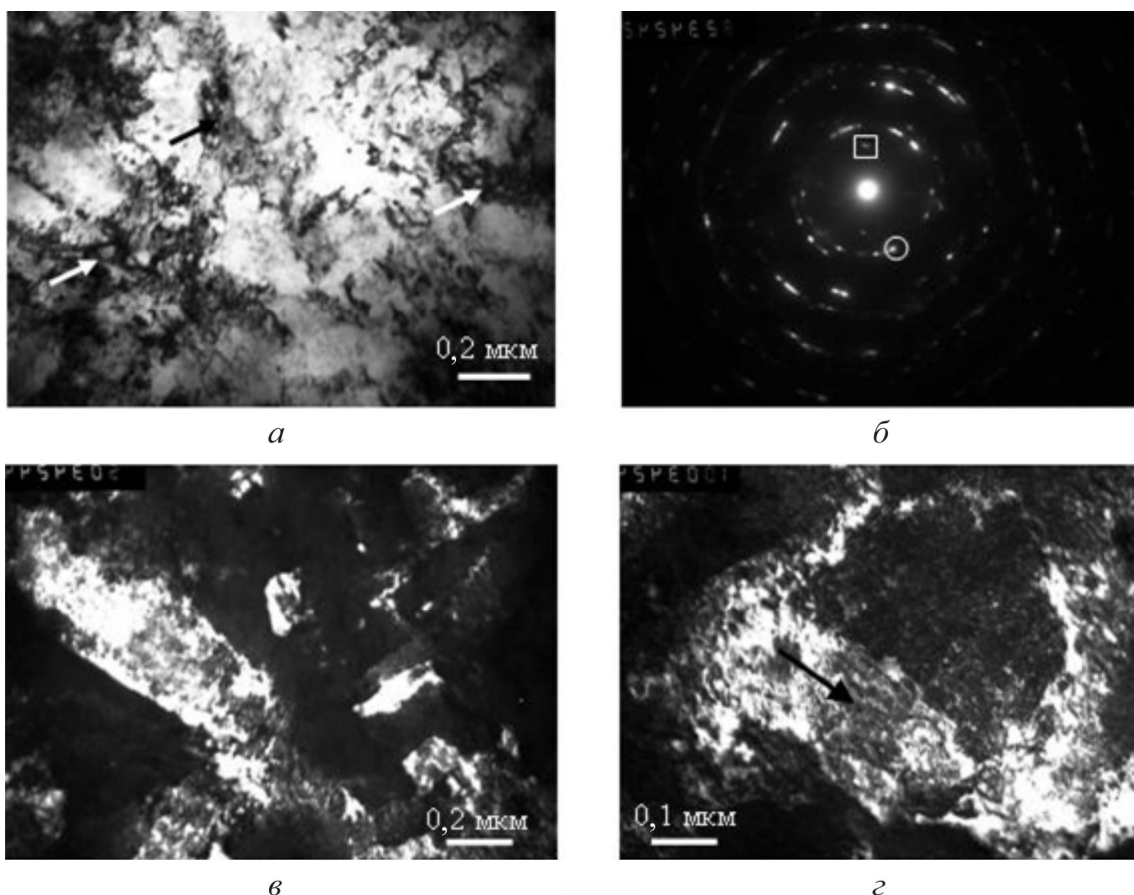


Рис. 1. Микроструктура эквиатомного сплава CuPd после МПД ($\epsilon \approx 3,8$): *a* – типичное светлопольное изображение; *б* – МД к (*a*); *в* – темнопольное изображение в группе рефлексов $\bar{g} = \langle 111 \rangle$; *г* – центральный участок (*в*) при большем увеличении

Таким образом, получение тонких лент с помощью МПД не приводит к образованию трещин в материале, при этом позволяет сократить энергозатраты и количество операций при изготовлении мембран для альтернативной энергетики по сравнению с существующими технологиями.

Длительный ступенчатый отжиг сплава CuPd после МПД проводился по следующей схеме: охлаждение от 350 °С до 200 °С со скоростью 50 градусов в неделю с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 20 градусов в сутки. Согласно данным PCA [4], на дифрактограмме образца исследуемого сплава после такой обработки в явном виде присутствуют линии только В2-фазы. Степень дальнего атомного порядка, определённая по соотношению интенсивностей сверхструктурных и основных линий, соответствует хорошо упорядоченному состоянию ($\eta \approx 0,97$). Параметр упорядоченной решетки сплава: $a = 0,2978$ нм.

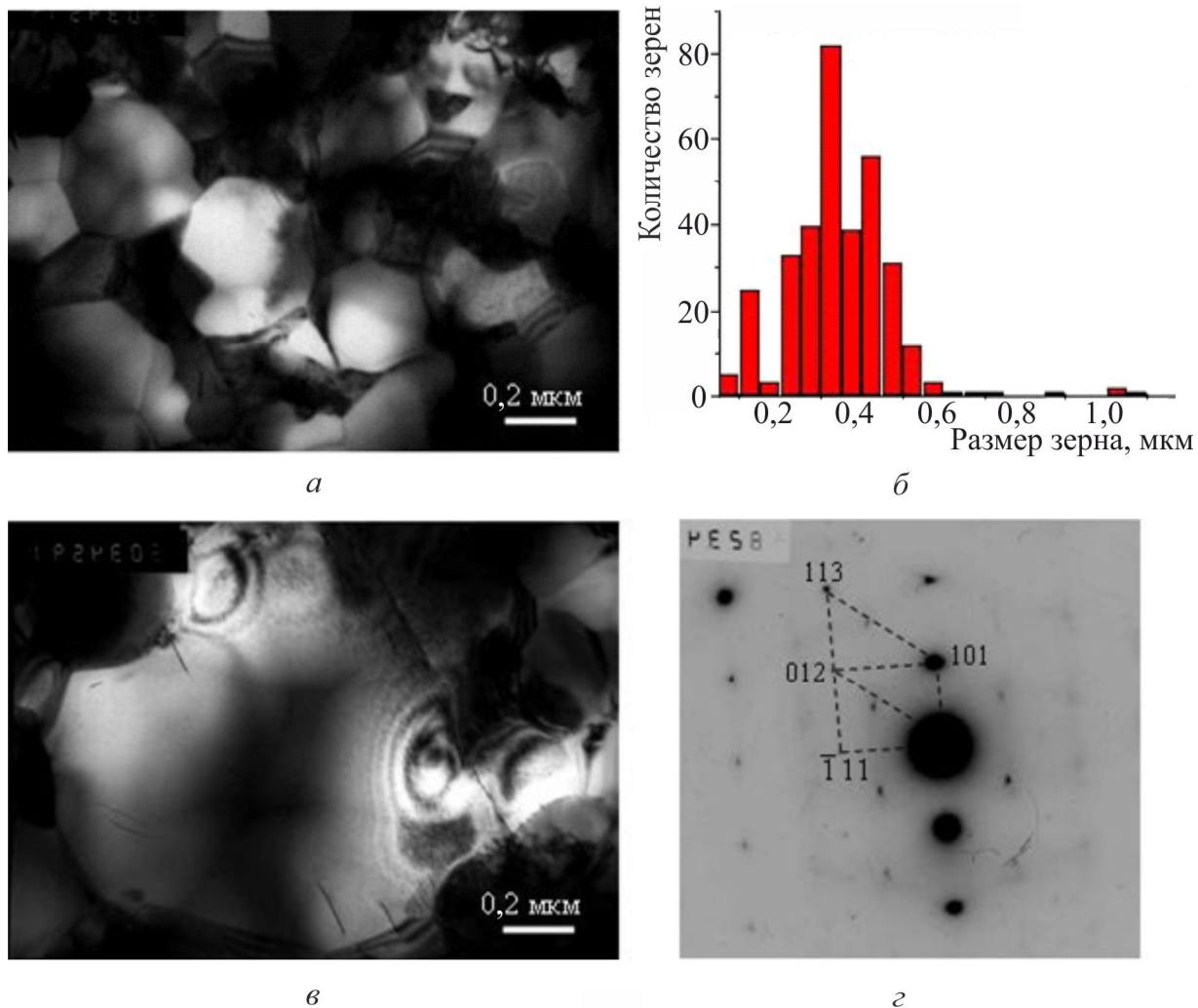


Рис. 2. Микроструктура упорядоченного сплава CuPd, после МПД ($\epsilon \approx 3,8$) и отжига: *а* – типичное светлопольное изображение; *б* – гистограмма распределения зёрен по размеру (на основе обработки 300 зёрен); *в* – пример развития вторичной рекристаллизации; *г* – МД к (*в*)

Электронно-микроскопические исследования подтвердили данные РСА: практически весь объём материала представлен новыми, упорядоченными по типу В2 зёрнами (рис. 2 *а*). Наблюдается рекристаллизованная структура с размером зерна 0,3–0,35 мкм (рис. 2 *б*). Среди равноосных, однородно распределённых по размерам зёрен встречаются отдельные укрупнённые зёрна (рис. 2 *в*), что может свидетельствовать о вторичной рекристаллизации. МД к крупного зерна (рис. 2 *г*) является сечением обратной решётки с осью зоны $[\bar{1}\bar{2}1]$. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что при упорядочении сплава CuPd после МПД скорости конкурирующих процессов (рекристаллизации и фазового превращения $A1 \rightarrow B2$), сопоставимы. Иерархия этих процессов должна быть исследована более подробно.

Таким образом, длительный отжиг сплава приводит к получению хорошо упорядоченного состояния. Тонкие фольги из сплава CuPd в таком состоянии являются перспективным материалом для водородной энергетики. В дальнейшем предполагается проведение подробных экспериментов по изучению их водородопроницаемости.



4. Заключение

1. В сплаве CuPd после МПД прокаткой ($\epsilon \approx 3,8$) формируется неоднородная по объёму, фрагментированная микроструктура с высокой плотностью дефектов и отдельными кристаллитами размером меньше 0,1 мкм.

2. В результате длительного отжига сплава CuPd после МПД наблюдается рекристаллизованная, хорошо упорядоченная по типу В2 структура со средним размером зерна 0,3–0,35 мкм.

Благодарность

Электронно-микроскопические исследования проведены в ОЭМ ЦКП ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация», № 01201463327) и при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-11.

Литература

1. Vandyshv A. B., Kulikov V. A. Calculating the main parameters of a membrane reformer with a production rate of 40 m³/h designed for producing highly pure hydrogen from natural gas // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 3. – P. 109–121.
2. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошан // *Рос. хим. журнал (Журнал рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 36–40.
3. Subramanian P. R., Laughlin D. E. Cu-Pd (Copper-Palladium) // *Journal of Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 12, iss. 2. – P. 231–243. – DOI: 10.1007/BF02645723.
4. Volkov A. Yu, Novikova O. S., Antonov B. D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 581. – P. 625–631.
5. Упорядочение и механические свойства сплавов палладий-медь / А. А. Куранов, Ф. Н. Берсенева, Р. А. Сасинова, А. С. Лаптевский // *ФММ*. – 1983. – Т. 56, № 3. – С. 600–603.
6. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of the Cu–47Pd (at %) Alloy during Atomic Ordering after Severe Plastic Deformation / O. V. Antonova, O. S. Novikova, B. D. Antonov, A. Yu. Volkov // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, iss 4. – P. 401–412. – DOI: 10.1134/S0031918X1504002X.
7. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан / Пер. с англ. под ред. Л. М. Утевского. – М.: Мир, 1968. – 575 с.
8. Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain / O. V. Mishin, A. Godfrey, D. Juul Jensen, N. Hansen // *Acta Materialia* – 2013. – Vol. 61, iss. 14. – P. 5354–5364. – DOI: 10.1016/j.actamat.2013.05.024.



INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND TEXTURE OF COPPER-YTTRIUM ALLOY SUBSTRATE TAPES

Yu. V. Khlebnikova*, D. P. Rodionov, Yu. N. Akshentsev, L. Yu. Egorova, T. R. Suaridze

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author. E-mail: Yulia_kh@imp.uran.ru; address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3783555

The structure and texture formation are investigated in Cu–1 wt. % Y binary alloy tapes subjected to 99 % cold rolling followed by recrystallization annealing. The possibility of obtaining a perfect cubic texture in a thin tape made of a binary copper-based alloy with yttrium is shown, which opens up an opportunity for it to be used as a substrate in the production of second-generation high-temperature superconducting tapes. Optimum annealing conditions are determined to form a perfect biaxial texture with more than 95 % cubic grains $\{001\}\langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ on the surface of the textured tape in the Cu–1 wt % Y alloy.

Keywords: copper alloys, cold rolling deformation, annealing, recrystallization, perfect cubic texture.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.139-146

References

1. Amit Goyal, ed. *Second-Generation HTS Conductors*. Springer Sci. & Business Media Inc., 2005, 345 p.
2. Khlebnikova Yu.V., Gervas'eva I.V., Suaridze T.R., Rodionov D.P., Egorova L.Yu. Creating Textured Substrate Tapes of Cu–Fe Alloys for Second-Generation High-Temperature Superconductors. *Technical Physics Letters*, 2014, vol. 40, iss. 10, pp. 841–844. DOI: 10.1134/S1063785014100083.
3. Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P., Gervas'eva I.V., Suaridze T.R., Akshentsev Yu.N., Kazantsev V.A. Choice of Copper-Based Alloys for Ribbon Substrates with a Sharp Cubic Texture, *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 12, pp. 1231–1240.
4. Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P., Gervas'eva I.V., Egorova L.Yu., Suaridze T.R. Perfect Cubic Texture, Structure, and Mechanical Properties of Nonmagnetic Copper-Based Alloy Ribbon Substrates. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, iss. 3, pp. 389–399. DOI: 10.1134/S1063784215030111.
5. Varanasi C.V., Barnes P.N., Yust N.A. Biaxially textured copper and copper–iron alloy substrates for use in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, 2005, vol. 19, no. 1, pp. 85–95. DOI: 10.1088/0953-2048/19/1/015.
6. Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A.W. Biaxially textured copper–iron alloys for coated conductors. *Physica Status Solidi (A)*, 2012, vol. 209, iss. 5, pp. 875–879. DOI: 10.1002/pssa.201100787.
7. Osintsev O.E., Fedorov V.N. *Med i mednye splavy: otechestvennye i zarubezhnye marki. Spravochnik* [Copper and Copper Alloys: Home and Foreign Grades]. M., Mashinostroenie Publ., 2004. – 337 p. (In Russian).
8. Domagala R.F., Rausch J.J., Levinson D.W. The system Y–Fe, Y–Ni, Y–Cu. *Trans. ASM*, 1961, vol. 53, pp. 137–155.
9. Dritz M.E., Bochvar N.R., Guzei L.S., Lysova E.V., Padezhnova E.M., Rokhlin L.L., Turki-na N.I. *Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi*. Spravochnik [Copper-Based Double and Multicomponent Systems]. M., Nauka Publ., 1979, 248 p. (In Russian).



Подана в журнал: 15.09.2015
УДК: 669:3'24'26'1:539.25
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.139-146

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО И ТЕКСТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ЛЕНТ-ПОДЛОЖЕК ИЗ СПЛАВА МЕДЬ-ИТТРИЙ

Ю. В. Хлебникова*, Д. П. Родионов, Ю. Н. Акшенцев, Л. Ю. Егорова, Т. Р. Суаридзе

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С.Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: Yulia_kh@imp.uran.ru; Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378-35-55

Проведено исследование структуры и процесса текстурообразования в лентах из бинарного сплава Cu–1 вес. % Y при холодной деформации прокаткой со степенью ~99 % и последующем рекристаллизационном отжиге. Показана принципиальная возможность реализации совершенной кубической текстуры в тонкой ленте из бинарного сплава на медной основе с добавкой иттрия, что открывает перспективу использования его в качестве подложки в технологии производства ленточных высокотемпературных сверхпроводников второго поколения. Определен оптимальный режим отжига, позволяющий получить в сплаве Cu–1 вес. % Y совершенную биаксиальную текстуру с содержанием кубических зерен $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ на поверхности текстурованной ленты более 95 %.

Ключевые слова: сплавы меди, холодная деформация прокаткой, отжиг, рекристаллизация, совершенная кубическая текстура.

1. Введение

После холодной прокатки со степенями $\geq 97\%$ и рекристаллизационного отжига в ряде ГЦК-металлов с высоким и средним значением энергии дефектов упаковки (ЭДУ), таких как Ni, Cu, Al, Pt, Pd и некоторых сплавов этих металлов реализуется острая кубическая текстура $\{100\} \langle 001 \rangle$. Протяженные ленты из этих ГЦК-металлов и сплавов с кубической текстурой рекристаллизации могут быть использованы как подложки для нанесения многослойных функциональных композиций, в том числе в конструкции высокотемпературных сверхпроводящих проводов второго поколения (2G HTSC) [1]. В технологии 2G HTSC, сам сверхпроводник обычно является поликристаллическим смешанным оксидом редкоземельного металла, щелочноземельного металла и меди, например оксидом иттрия-бария-меди (YBCO). Токонесущая способность сверхпроводника сильно связана с его кристаллической упорядоченностью или текстурой. Существующие межзеренные границы в сверхпроводящем слое, создают препятствие протеканию тока сверхпроводимости, но эти препятствия уменьшаются при увеличении степени текстурованности. Если сверхпроводник сохраняет высокую степень совершенства текстуры на относительно больших расстояниях, его способность нести высокую плотность критического тока будет обеспечена. Высокую степень кристаллографической упорядоченности или текстуры можно получить, выращивая тонкий слой материала эпитаксиально поверх гибкой текстурированной ленты-подложки.

На величину критического тока также оказывает существенное влияние магнитное состояние материала подложки. Чем меньше магнитная проницаемость подложки, тем больше критический ток. Кроме того, для производства длинных лент в промышленности необходимо также иметь достаточно высокие прочностные свойства несущей металлической основы, поскольку именно подложка обеспечивает структурную целостность эпитаксиально нанесенных на нее слоев.



Медь как металл-основа при разработке новых сплавов для подложек имеет ряд преимуществ перед такими ГЦК-металлами, как Ni, Pt, Pd, так как она существенно дешевле их. К тому же, в отличие от никеля, медь немагнитна. При создании сплавов на основе меди для лент-подложек в технологии 2G HTSC выбор возможных легирующих добавок связан с желанием получить сплавы с высоким уровнем механических свойств при сохранении немагнитности и совершенной кубической текстуры рекристаллизации. Это возможно только в том случае, когда при получении сплавов Cu–Me сохраняется ГЦК-решетка и эти сплавы имеют величину ЭДУ, необходимую для формирования при прокатке текстуры деформации «типа меди».

Разработка нового оборудования и опробование линий передачи электроэнергии с низкими потерями с использованием технологии 2G HTSC диктует необходимость создания немагнитных и дешевых металлических лент-подложек, что осуществимо при использовании сплавов на основе меди. Из-за предельно низкого значения ЭДУ меди ($\sim 40\text{--}50$ эрг/см²) выбор легирующих элементов для сплавов Cu–Me, в лентах из которых можно было бы реализовать острую кубическую текстуру крайне ограничен. Ряд бинарных и тройных сплавов на основе меди, в которых была успешно реализована совершенная кубическая текстура, рассмотрен в работах [2–6]. В мире, а теперь и в России, постоянно ведутся работы по поиску новых составов сплавов на основе меди, которые можно было бы применять в качестве подложек.

Иттрий не используется в промышленных сплавах на основе меди как в бинарных, так и в многокомпонентных [7]. Но в силу того, что иттрий в сплавах Cu–Y образует область ограниченной растворимости [8, 9], аналогично изученным нами ранее бинарным сплавам Cu–Fe и Cu–Cr, представляется целесообразным исследовать возможность получения лент-подложек из этих сплавов.

Задача работы заключается в оценке возможности получения после холодной деформации со степенями более 98 % и рекристаллизационного отжига острой кубической текстуры в бинарных сплавах Cu–Y, а также оптимизации режимов рекристаллизационного отжига с целью достижения максимальной степени текстурного совершенства.

2. Материал и методика исследования

Для исследований выбран бинарный сплав на основе чистой, бескислородной меди 99,95 вес. %, содержащий 1 вес. % Y. При выплавке использовали иттрий чистотой не ниже 99,9 вес. %. Сплав выплавлялся в алундовом тигле в атмосфере аргона в вакуумной индукционной печи. Слиток весом 200 г ковали при температуре в интервале 800–600 °C на прутки сечением 10x10 мм. После шлифовки получали заготовки сечением 9x9 мм, которые отжигали при температуре 550–600 °C, 1,5 ч. По структуре отожженной заготовки сплава вычисляли среднюю величину исходного зерна как среднее арифметическое из ~ 80 измерений. Для выявления микроструктуры образец травили в смеси концентрированных кислот HNO₃ и HCl в равных долях с добавлением 10–20 % воды. В заготовке средний размер зерна перед прокаткой не превышал 40 мкм.

Холодную деформацию заготовок осуществляли в два этапа: 1 этап на прокатном стане с диаметром валков 180 мм (деформация ~ 90 %, число проходов 35–40); 2 этап – на двухвалковом прокатном стане с полированными валками диаметром 55 мм до толщины ~ 85 мкм. Общая степень холодной деформации составляла ~ 99 %.

Рекристаллизационные отжиги для получения кубической текстуры проводили в вакууме $(2\div 3)\cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. в течение 1 ч при температурах 600, 700, 750 и 800 °C. Нагрев ленточных образцов, помещенных в вакуумный контейнер, осуществляли посадкой в печь, нагретую до требуемой температуры, охлаждение образцов после отжига – вне печного пространства.



Ориентацию зерен на поверхности текстурированного сплава определяли методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus. Область формирования дифракционной картины в точке составляла около 50 нм. Сканирование ориентационных данных осуществлялось с шагом 2 мкм с поверхности площадью примерно 2900×3200 мкм. Структуру заготовок и поверхности текстурированных лент изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta-200.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование структурного состояния ленты из сплава Cu-1%Y

Диаграмма состояния системы Cu–Y изучалась в очень ограниченном количестве работ, самая подробная из которых [8]. Именно в этой работе была впервые определена кристаллическая структура некоторых интерметаллидных соединений, образующихся в системе Cu–Y. В более современных изданиях приводится практически такая же диаграмма с незначительным уточнением температур фазовых переходов (рис. 1 [9, с. 26]).

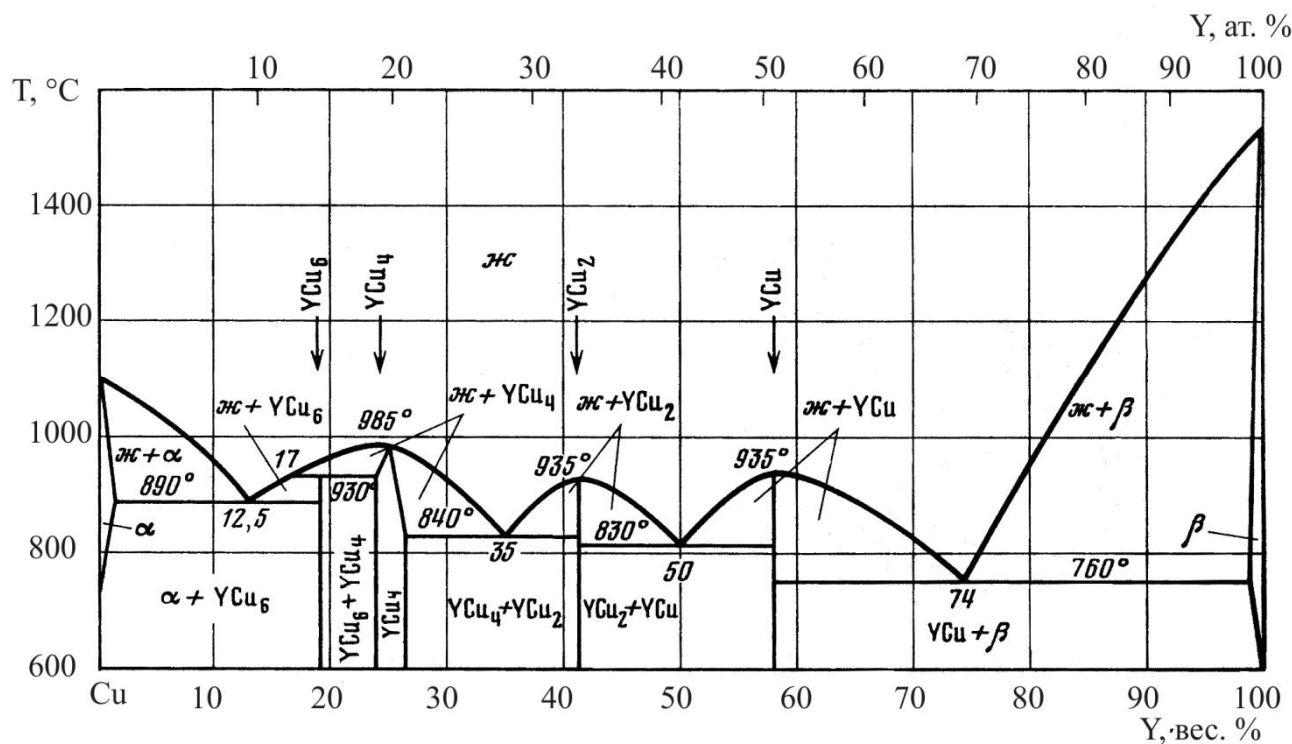


Рис.1. Фазовая диаграмма системы Cu–Y [9, с. 26]

Содержание 1 вес. % Y в выбранном для исследования сплаве, согласно фазовой диаграмме, соответствует значению предельной растворимости иттрия в медной матрице при температуре 890 ± 10 °C, по данным [9]. Структура заготовки перед холодной деформацией прокаткой состояла из ГЦК медной матрицы и незначительной объемной доли включений интерметаллидной фазы Cu_6Y с ГПУ-решеткой (рис. 2). Объемная доля участков, содержащих фазу Cu_6Y , составляла не более 5 %. Интерметаллидное соединение Cu_6Y с ГПУ-решеткой образуется при охлаждении сплава ниже температуры 890 ± 10 °C по эвтектической реакции: *жидкость* (12,5 вес. % Y) \leftrightarrow Cu_6Y + α -Cu. Это означает, что включения на рис.2 представляют собой фактически не отдельные частицы интерметаллида, а области протекания эвтектического распада. Размер наиболее крупных включений сравним со средним размером зерна в заготовке и достигает ~ 35 мкм. В процессе реверсной холодной прокатки со степенью деформации ~ 99 % происходит измельчение включений в ~ 10 раз.



Представляет интерес подробно исследовать структуру сплава после прокатки и рекристаллизационного отжига, особенно характер распределения включений в текстурированной ленте. Поскольку выбранные для формирования текстуры рекристаллизации температуры отжига ниже температуры эвтектического превращения, то включения, присутствующие в деформированной ленте, не растворяются при текстурообразующем отжиге. Размер таких включений на поверхности текстурированной ленты составляет в среднем около 3 мкм, но есть отдельные очень крупные включения, размер которых достигает 20 мкм (рис. 3).

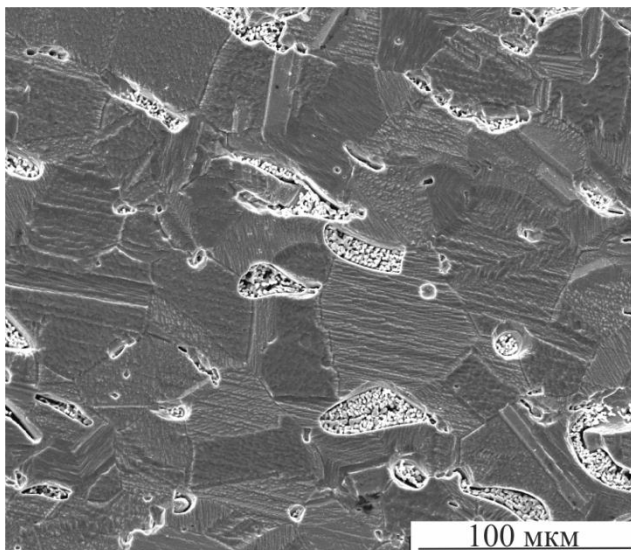


Рис.2. Электронная микрофотография структуры заготовки сплава Cu–1 % Y после химического травления



Рис.3. Электронная микрофотография фрагмента структуры прокатанной текстурированной при 600 °C ленты из сплава Cu–1 % Y. Изображение структуры получено с электрополированной поверхности ленты в совмещенных вторичных и обратно рассеянных электронах

3.2. Исследование текстурного состояния прокатанной и отожженной ленты из сплава Cu-1%Y

Можно было ожидать, что исходная двухфазная структура сплава Cu–1 % Y с малой долей включений с другим типом кристаллической решетки позволит получить после холодной деформации со степенями более 98 % и рекристаллизационного отжига совершенную кубическую текстуру. Надежда на реализацию острой кубической текстуры определяется тем, что деформация осуществляется преимущественно в ГЦК-решетке матричной фазы. Ограничение может быть связано только с понижением ЭДУ сплава настолько, что осуществляется переход в текстуре деформации от типа «меди» к текстуре типа « α -латуни».

В чистой бескислородной меди наиболее острая кубическая текстура формировалась в процессе отжига при температуре 600 °C [4], а для сплавов Cu–Cr и Cu–Fe, исследованных в работах [2, 3], для создания высокотекстурованного состояния успешно применялись температуры отжига от 700 до 850 °C, в зависимости от состава сплава. На основе этих данных



были выбраны температуры рекристаллизационного отжига для сплава Cu–1 % Y: 600, 700, 750 и 800 °С.

В процессе часового отжига при температуре 600 °С в сплаве сформировалась острая кубическая текстура (рис. 4). На EBSD-микрокарте ориентировок зерен (рис. 4 а) хорошо видно, что подавляющая часть зерен имеет слабо различающуюся ориентацию, существенные отклонения от основной ориентировки лишь в областях, содержащих интерметаллидную фазу Cu₆Y.

Повышение температуры рекристаллизационного отжига до 700°С практически не повлияло на увеличение остроты кубической текстуры. Количество зерен с ориентацией {001} <100> ±10° на поверхности текстурированной ленты составляет после отжига при 600 и 700 °С – 95,4 и 95,9 %, соответственно.

Температуры отжига 750 и 800 °С, которые успешно применялись для сплавов Cu–Cr и Cu–Fe, оказались слишком высокими для формирования острой кубической текстуры в сплаве Cu–1 % Y, так как в структуре наблюдались признаки развития вторичной рекристаллизации и, соответственно, снижение доли кубических зерен.

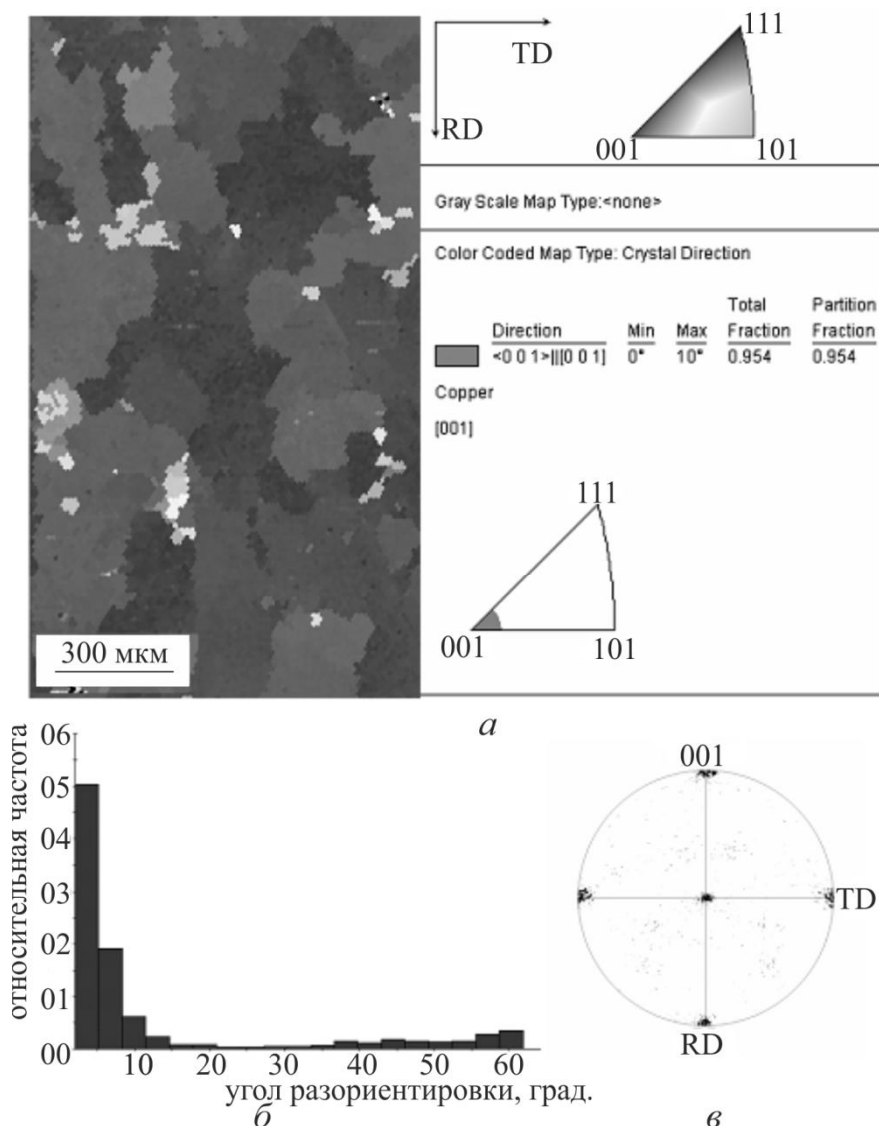


Рис. 4. Кубическая текстура рекристаллизации сплава Cu–1 % Y после отжига при 600 °С в течение 1 ч: а – EBSD-микрокарта ориентировок зерен; б – гистограмма распределения углов разориентировки границ зерен; в – полюсная фигура {001}.

Доля зерен с кубической ориентировкой более 95 %



Итак, в лентах-подложках из сплава Cu–1 % Y после холодной деформации ~ 99 % и рекристаллизационного отжига при температурах 600 и 700 °C в течение 1 ч образуется острая кубическая текстура с количеством зерен с ориентацией $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ на поверхности текстурованной ленты более 95%. Перегрев в процессе текстурообразующего отжига выше 700 °C нежелателен, ввиду возможного развития вторичной рекристаллизации, приводящей к деградации кубической текстуры. Присутствие в сплаве областей эвтектического распада, содержащих интерметаллидную фазу Cu_6Y с отличающимся от медной матрицы типом кристаллической решетки, не стало препятствием для создания в ленте из данного сплава острой кубической текстуры, что обусловлено, на наш взгляд, малым размером включений и их равномерным распределением в металле.

4. Заключение

1. Проведенное исследование структуры и текстуры прокатанных со степенью деформации ~99 % и отожженных лент из бинарного сплава Cu–1 вес. % Y, демонстрирует возможность реализации в них острой кубической текстуры.
2. Установлен оптимальный температурный интервал рекристаллизационного отжига 600–700 °C, при котором в сплаве Cu–1 вес. % Y формируется совершенная биаксиальная текстура с содержанием кубических зерен $\{001\} \langle 100 \rangle \pm 10^\circ$ на поверхности текстурованной ленты более 95 %.
3. Текстурованная лента из бинарного медного сплава с добавкой иттрия может быть использована в качестве подложки для эпитаксиального нанесения буферных и сверхпроводящих слоев в технологии 2G HTSC.

Благодарность

Эксперименты по определению ориентации зерен на поверхности текстурованных лент методом EBSD проведены в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" Института физики металлов УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Кристалл», № 01201463333, при поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-16.

Литература

1. Second-Generation HTS Conductors / Amit Goyal, ed. – Springer Sci. & Business Media Inc. – 2005. – 345 p.
2. Creating Textured Substrate Tapes of Cu–Fe Alloys for Second-Generation High-Temperature Superconductors / Yu. V. Khlebnikova, I. V. Gervas'eva, T. R. Suaridze, D. P. Rodionov, L. Yu. Egorova // Technical Physics Letters. – 2014. – Vol. 40, iss. 10. – P. 841–844. – DOI: 10.1134/S1063785014100083.
3. Choice of Copper-Based Alloys for Ribbon Substrates with a Sharp Cubic Texture / Yu. V. Khlebnikova, D. P. Rodionov, I. V. Gervas'eva, T. R. Suaridze, Yu. N. Akshentsev, V. A. Kazantsev // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115, iss. 12. – P. 1231–1240.
4. Perfect Cubic Texture, Structure, and Mechanical Properties of Nonmagnetic Copper-Based Alloy Ribbon Substrates. Technical Physics / Yu. V. Khlebnikova, D. P. Rodionov, I. V. Gervas'eva, L. Yu. Egorova, T. R. Suaridze. – 2015. – Vol. 60, iss. 3. – P. 389–399. – DOI: 10.1134/S1063784215030111.
5. Varanasi C. V., Barnes P. N., Yust N. A. Biaxially textured copper and copper–iron alloy substrates for use in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors. Superconductor Science and Technology. – 2005. – Vol. no. 1. – P. 85–95. – DOI: 10.1088/0953-2048/19/1/015.



6. Gallistl B., Kirchschrager R., Hassel A. W. Biaxially textured copper–iron alloys for coated conductors // *Physica Status Solidi (A)*. – 2012 – Vol. 209, iss. 5. – P. 875–879. – DOI: 10.1002/pssa.201100787.
7. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. Справочник. – М. : Машиностроение, 2004. – 337 с.
8. Domagala R. F., Rausch J. J., Levinson D. W. The system Y-Fe, Y-Ni, Y-Cu // *Trans. ASM*. – 1961. – Vol. 53. – P. 137–155.
9. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей, Е. В. Лысова, Е. М. Падежнова, Л. Л. Рохлин, Н. И. Туркина. – М. : Наука, 1979. – 248 с.



DOPED NANOCRYSTALLINE CALCIUM CARBONATE-PHOSPHATE – A BIOMATERIAL FOR BONE REPAIR AND STRENGTHENING BY DRUG DELIVERY

L. F. Koroleva^{1*}, M. N. Dobrinskaya², I. S. Kamantsev¹

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st.,
Ekaterinburg, Russian Federation*

²*Ural State Medical University, 3 Repina st., Ekaterinburg, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: lq@imach.uran.ru; address for correspondence: 34, ul. Komsomolskaya,
620049, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3741853; fax: +7 343 3745330

It is demonstrated that doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate is a biocompatible material that influences actively the osteogenesis bone repair in fractures, strengthening of bone tissues for drug delivery regardless of age. The introduction of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphates into animals increases 5 times the mechanical strength of the bone tissue. The most durable bone may occur when doped silicon, iron and magnesium nanocrystalline calcium carbonate-phosphate is introduced into an animal. The results obtained indicate the possibility of producing bioceramics based on doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphates.

Keywords: doped calcium carbonate-phosphate; bone repair; strengthening; drug delivery.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.147-157

1. Introduction

The problems of modern medicine and biotechnology involve not only the creation of implants for replacing bone tissues, but also the synthesis of biologically active materials promoting the fullest restoration of tissues. Materials that enhance bone regeneration have a wealth of potential clinical applications from the treatment of nonunion fractures to spinal fusion.

While materials intended for implantation were designed to be ‘bio-inert’, new materials have now shifted toward the design of deliberately ‘bioactive’ materials that integrate with biological molecules or cells and regenerate tissues. In the case of bone, materials should preferably be both osteoinductive (capable of promoting the differentiation of progenitor cells down an osteoblastic lineage), osteoconductive (support bone growth and encourage the ingrowth of surrounding bone), and capable of osseointegration (integrate into surrounding bone). The ideal basic premise, if following the tissue engineering paradigm, is that the materials will be resorbed and replaced over time by, and in tune with, the body’s own newly regenerated biological tissue.

It is known that after 55 years of age the majority of the mankind suffer from various diseases of joints, lower strength of bone tissue, osteochondrosis, osteoporosis and frequent fractures. The development of a biomaterial with highly active resorption and transdermal ability to activate the processes of osteogenesis in humans of all ages for the restoration of bone tissue and for strengthening tooth tissue is an actual problem. Hydroxyapatite has been commonly used as a bone graft substitute in various kinds of clinical fields. The synthesis of nanocrystalline calcium hydroxyapatites for the fabrication of composite materials as bone graft substitutes is a critical issue in bioceramic research all over the world [1–20].

Therefore it is necessary to create a material based on inorganic calcium phosphates, which are easily assimilated, and not only through the gastrointestinal tract. Doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate is a biocompatible material that has an active effect on osteogenesis, including activity through the skin, on the strengthening of bone and dental tissues [21–26].

The bone tissue should be characterized as an organic matrix impregnated by amorphous $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and crystals of calcium hydroxyapatite synthesized in bone tissue osteoblast cells. The solid residual of the bone tissue contains 70 % of calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and



30 % of an organic component, namely, collagen fiber. Ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- and CO_3^{2-} are contained in the structure of calcium hydroxyapatite of the bone tissue besides Ca^{2+} and PO_4^{3-} . The content of anions CO_3^{2-} in the calcium hydroxyapatite of the bone material can amount up to 8 wt. %, and they substitute hydroxyl or phosphate groups. Therefore, in view of the carbonate groups introduced into the structure of calcium hydroxide phosphate, its probable formula will be as follows [2, 10, 27, 28–31]: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$.

The crystal structure of calcium hydroxyapatite was discussed in [10], where a type of the elemental cell of crystal hydroxyapatite was presented. The model of the calcium hydroxyapatite crystal structure has the space group P63/m ($a = b = 9.432 \text{ \AA}$ and $c = 6.881 \text{ \AA}$).

Hydroxyapatite crystals have a hexagonal lattice, which contains two types of cationic positions of CaI (001) and CaII (002) corresponding to the polyhedrons CaO_9 and CaO_7 respectively. The vacancies can be filled with bivalent cations of the trace elements of a living organism and with anions SiO_2^{2-} , SO_2^{2-} , Cl^- and F^- .

The synthesis of nanocrystalline calcium carbonate-phosphates doped with microelements and having a transdermal effect was performed by the creation of ammonium calcium hydroxycarbonate containing different doping cations of microelements which are specific for living tissue and which enter the calcium channels of the crystal structure. The biomaterial based on doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphates has a high degree of resorption; it is used to activate osteogenesis in a human organism of any age in order to both restore and strengthen bone tissues, as well as to strengthen tooth tissue [21–26].

Previously, we have discussed the mechanism of synthesizing doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate and a model for describing the kinetics of the system, which is oscillatory in nature and can be represented as a brusselator of the simplest implementation of cubic nonlinearity [25].

This work deals with the effect of nanocrystalline calcium carbonate-phosphate doped with cations of iron, magnesium, potassium, zinc, lithium, manganese, copper, gold, silicon, which is intended for bone repair by drug delivery; it also studies the strengthening of bone tissue and the strength of ceramics to be used for implants.

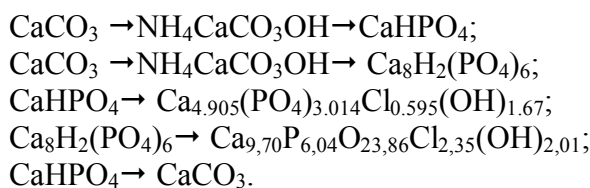
2. Experimental procedure

2.1 Bone repair

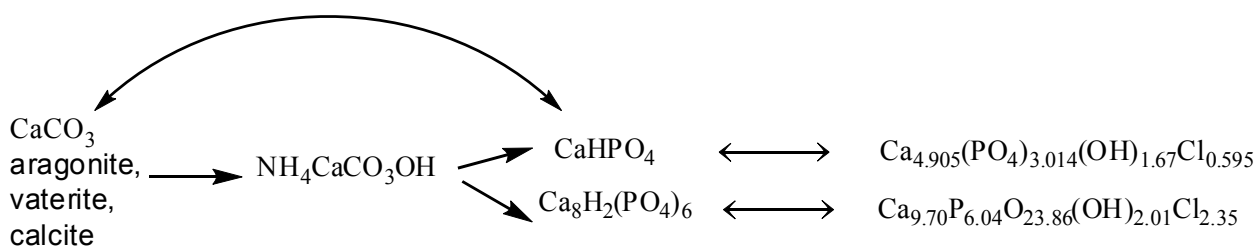
The following samples were used in the experiment. Basic substances obtained by oscillating reactions are $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystals, and additionally $\text{Ca}_{9,70}\text{P}_{6,04}\text{O}_{23,86}\text{Cl}_{2,35}(\text{OH})_{2,01}$ or $\text{Ca}_{4,905}(\text{PO}_4)_{3,014}\text{Cl}_{0,595}(\text{OH})_{1,67}$, sometimes $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. There remains a small amount of the CaCO_3 phase (calcite or aragonite). The crystal structure of the compounds has two types of channels with different positions of calcium cations, such as Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Si^{4+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Li^{+1} , Au^{3+} .

For synthesizing samples of doped calcium carbonate-phosphate, calcium carbonate of three crystal structures was used. They are calcite (rhombohedral), vaterite (hexagonal) and aragonite (orthorhombic). Calcium carbonate-phosphate was precipitated by o-phosphoric acid (2 mol/l), which was added dropwise into a calcium carbonate suspension in an ammonium chloride solution (2 mol/l) at 45 to 55 °C. The size of the pH environment varied between 5.2 and 6.5 depending on the molar ratio Ca/P (1.55 to 1.67). Doping cations were added during calcium carbonate precipitation. The choice of the doping cations is caused by the concentration ratios of the above-mentioned elements in the bone tissue. The precipitate of synthesized calcium carbonate-phosphates was separated by filtering, washed by water and dried at temperatures not higher than 75 °C.

In addition, in process of synthesis possible introduction of cations NH_4^+ were observed [21–23, 25]. The formation of calcium phosphate chloride hydroxide bonds is according to the following scheme:



Or in general view:



The whole system has an oscillating character, and it can be presented as a brusselator of the simplest implementation of cubic nonlinearity by the following chemical reaction: $2X + Y \rightarrow 3X$ [25].

The particle size analysis data indicate that our samples contain nanoparticles ranging in size down to 10 nm, at a level of 4.5 %. In the doped calcium carbonate-phosphate samples, most of the particles, which are aggregated, fall in the size range 5 to 20 μm . (The particle size analysis was performed by centrifugal sedimentation with Shimadzu SA-CP2.)

It is believed that a medication for drug delivery is extremely promising. Molecules introduced for drug delivery must be neutral, because they can be hindered by the hydrophobic corneous layer. The substance must have sufficient solubility in the corneous layer of hydrophilic particles and corium. In addition, the molecule must have a small size (approximately 500 Dalton). Of particular interest is a substance with transdermal activity, used to restore the bone. Over the past 10 years hundreds of thousands of people have suffered from injuries and other pathologies, such as degeneration of the musculoskeletal system. Over the decade a combat with the diseases of bone and joints has been announced by the World Health Organization, but the problem still remains relevant.

The study used a powder of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate for treatment of the fracture of the radial bone of a human limb (64 years old), which is rubbed into skin. Figure 1a shows the course of the fracture and the transportation of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate to the fracture within the first hours (shown by an arrow).

Figure 1 b demonstrates the state after 2 weeks. The boundary of the concentration of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate is clearly visible. After four weeks there is complete bone knitting with the formation of a callus turning into osteoid tissue. The study involved 10 people of various ages, and all bones knitted well within a month, regardless of age.

In the control group aged over 60 the formation of callus occurs within 5 or 6 weeks.

The interaction of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphates with membrane cells was also shown in [24, 32]. The phenomenon of microelement migration with doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphates may be used in the development of transdermal drug delivery. The absorption of the doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate powder by skin, i.e., the corneous layer is observed immediately after a light massage. This fact suggests that nanoparticles of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate have sufficient solubility in the hydrophobic corneous and hydrophilic layers of the dermis. It is logical to assume that the next stage is dissociation of doped calcium carbonate-phosphates to form cations and anions, which are then transported through the cell membrane, see [24].



The ion exchange phenomena occurring with calcium carbonate-phosphate bioceramics are associated with reactivity towards bone bonding, i. e., the formation of a mineralized interfacial layer between bioceramics and bone tissue, which insures their cohesion.

Figure 2 shows XRD patterns of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate, which is rubbed into skin to treat bone fracture. The doping elements are Mg (0.74 wt.%), Zn (0.05 wt. %), Fe (0.08 wt.%), Au (0.002 wt.%). The samples contain $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 59 % and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 15 %.

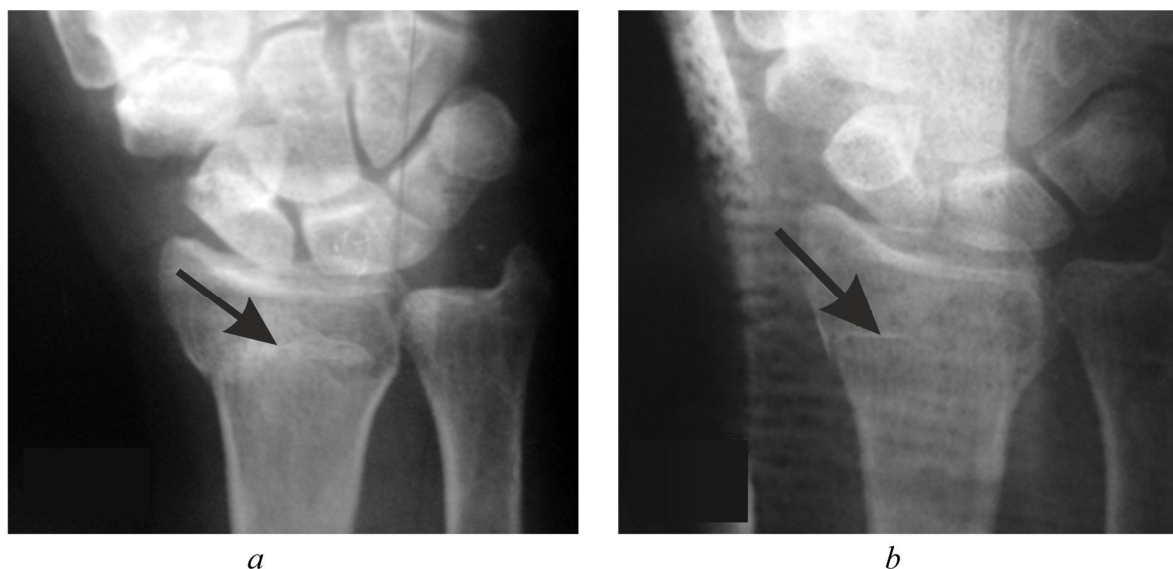


Fig. 1. Roentgenograms of the radial bone of a human limb:
a – the course of fracture and transportation of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate to the fracture within the first hours (shown by an arrow); *b* – the state after 2 weeks.

Table 1 shows the chemical composition of the samples of doped calcium carbonate-phosphates used in the experiment.

Table 1 – The chemical composition of the samples of doped calcium carbonate-phosphates

Samples	The chemical composition of the samples, wt. %						
	Ca	P	Mg	Fe	Zn	Au	NH ₄
1	34.05	14.28	0.37	0.14	0.05	0.002	0.33
2	33.30	16.50	0.74	0.06	0.05	0.002	0.32
3	29.7	15.7	0.70	0.14	0.04	0.0008	0.31

Figure 2 shows XRD patterns of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate, which is rubbed into skin to treat bone fracture. The doping elements are Mg (0.74 wt. %), Zn (0.05 wt. %), Fe (0.08 wt. %), Au (0.002 wt. %). The samples contain $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 59 % and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 15 %.

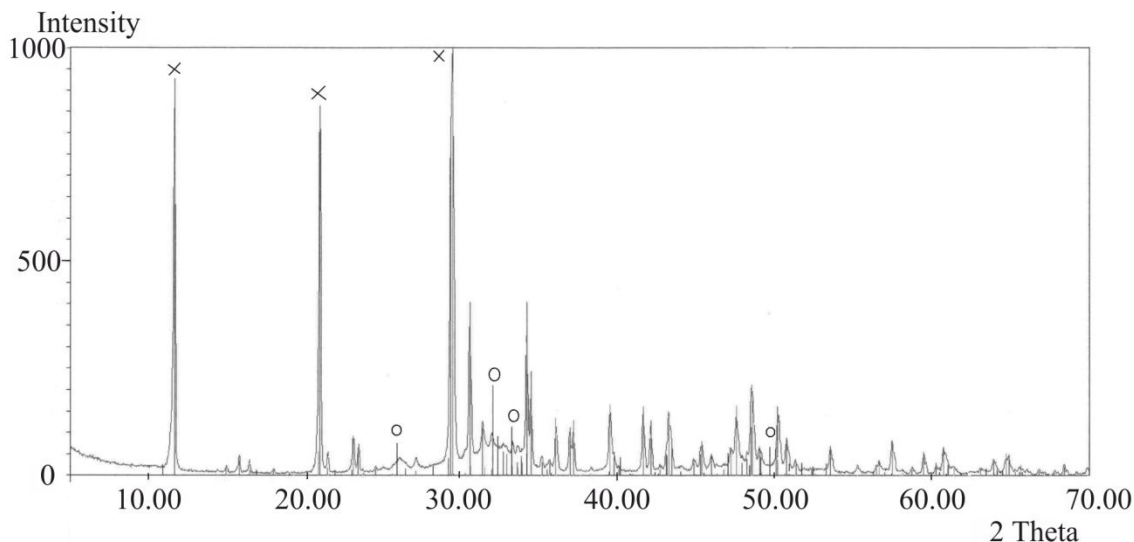


Fig. 2. XRD patterns of iron, magnesium, zinc, gold calcium carbonate-phosphate doped with: x – diffraction lines of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o – diffraction lines of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

2.2 Bone strengthening

Experiments were carried out on white Wistar rats and Chinchilla rabbits. A 10 % aqueous suspension of doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate and powders was used in the research. The suspension of calcium carbonate phosphates was introduced into the animals through an enteral tube in amounts of 5 ml within 40 days, 30 mg per 1 kg of live weight (there were four groups of ten animals, namely, I – placebo, II – sample 1, III – sample 2, IV –sample 3). Table 2 shows the chemical composition of the samples used in this experiment.

A Testometric M500-100AT universal testing machine (100 KN maximum load, embedded computer) was used in the experiment.

Table 2 – Chemical composition of the samples of calcium carbonate-phosphate

sample	Chemical composition							
	Ca, wt. %	P, wt. %	Mg, mol. %	Fe, mol. %	K, mol. %	Li, mol. %	Zn, mol. %	SiO ₂
1	33–35	16–17	0.005	0.001	0.002–0.003	0.003		
2	33–35	16–17	0.005	0.002	0.002–0.03		0.02	
3	33-35	16-17	0.004	0.001				0.002

Figure 3 presents a diagram of tensile strength for the destruction of bone tissue (crus) depending on the samples of doped calcium carbonate-phosphates used for introduction into the animals.

The most durable bone may occur when sample 3 is introduced into an animal, that is, with the addition of silicon, iron and magnesium. Thus, the mechanical fracture strength of bone tissue increases almost 5 times.

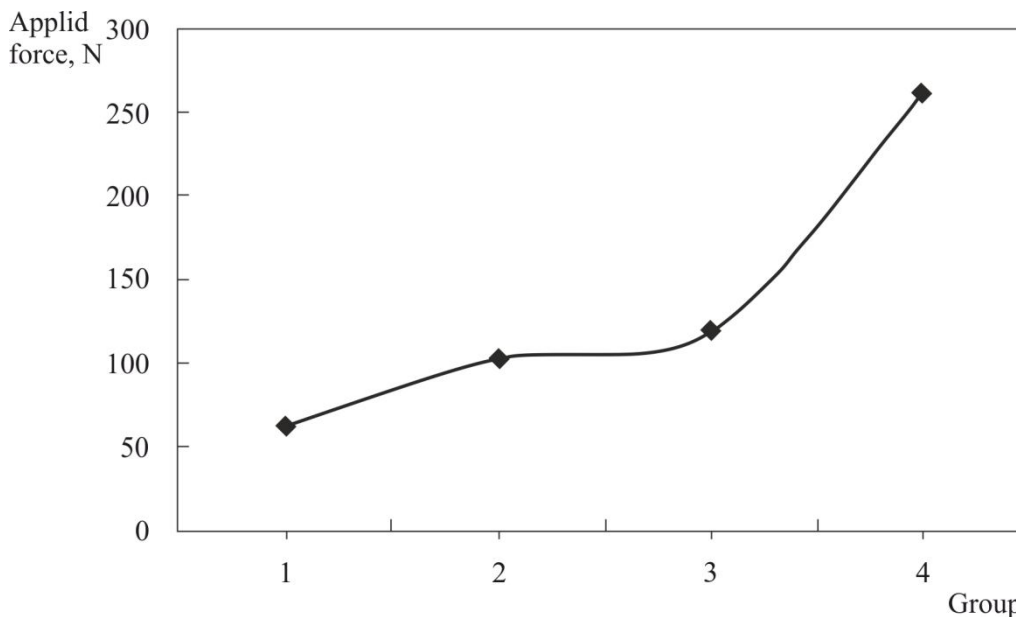


Fig. 3. Mechanical fracture strength of bone tissue depending on the samples of doped calcium carbonate-phosphates used for the introduction into animals: point 1 on the x-axis is placebo, point 2 – sample 1, point 3 – sample 2, point 4 – sample 3

2.3 Ceramics strength

As shown in [33], silicon has an effect on the differentiation, proliferation and osteoblast collagen synthesis, and affects the remodeling and development of osteoclasts and their absorption. Silicon is essential for the synthesis of collagen and glycosaminoglycans that form a basis for the matrix of bone and cartilage. It also takes part in bone mineralization. It plays a significant role in restoring bone tissue. Bone fracture causes a 50-fold increase of silicon content in the bones of the body as compared to the normal state. Once the bones are fused, the silicon level comes back to normal. We know that silicon present in hydroxyapatite-based biocompatible ceramics in a concentration of 0.4 to 1.4 per cent participates in the osteogenesis process in a living organism. The content of silicon in dental tissues is 0.8 to 0.9 %.

When ceramics based on doped calcium carbonate-phosphates are obtained, silicon oxide is added in the quantity of 5 to 15 %. The samples of doped calcium carbonate-phosphates were well compacted under a pressure of 200 kg/cm². The mechanical strength of the samples was studied. Figure 4 a presents a diagram of mechanical bending strength σ_{bB} as depending on the concentrations of SiO₂ in the powder of doped calcium carbonate-phosphates (test point scheme, Fig. 4 b).

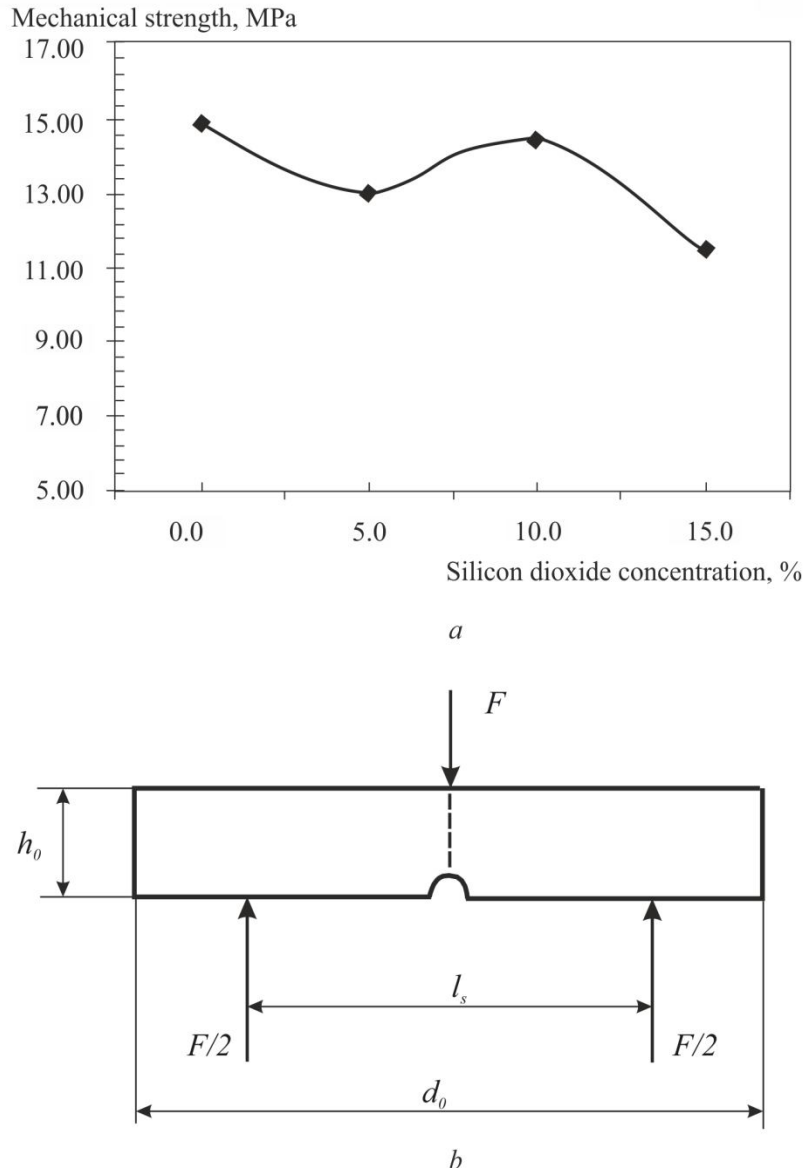


Fig. 4. Mechanical bending strength of biocompatible ceramics (a), test point scheme (b), F – applied force

Bending strength is determined by the formula $\sigma_{bB} = F l_s / 4 \omega$, where ω is the moment of resistance.

The obtained samples of ceramics based on calcium carbonate-phosphate doped with iron, magnesium, zinc and gold are less durable, and they cannot withstand an applied force of than 3 to 5 MPa. Figure 5 a shows samples of ceramics based on calcium carbonate-phosphate doped with iron, magnesium, zinc and gold. For example, the compressive strength of the samples of ceramics ranges to 7 MPa.

Three-point bending tests. The diameter of the sample was 6 mm; the distance between the supports was 30 mm and the loading speed was 0.25 mm/min. A test on three-point bending and compression was performed on a Zwick/Roell Z 2.5 universal testing machine. The compression tests were conducted on smooth strikers. The samples were used in the form of a parallelepiped with a height of 8.8 mm and a cross-section of 30.5 mm. The loading diagram is given in Fig. 5 b.

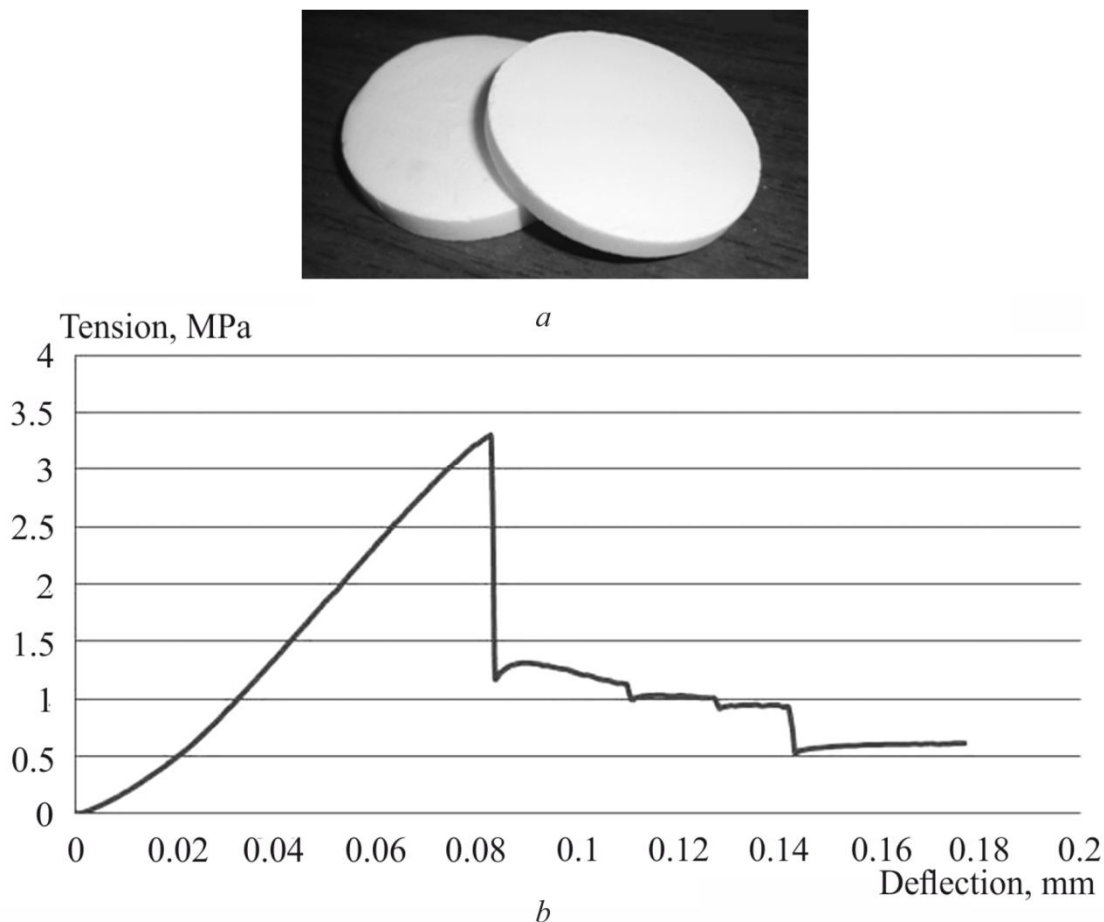


Fig. 5. The samples of ceramics based on calcium carbonate-phosphate doped with iron, magnesium, zinc, gold (a); the loading diagram (b)

The experimental data shows a possibility of the production of active bioceramics based on calcium hydroxyapatite. These bioceramics are remarkable for the presence of cation vacancies in the crystal structure. The heat treatment of the samples based on doped calcium carbonate-phosphates at temperatures ranging between 900 and 1100 °C results in the formation of calcium hydroxyapatite (99 %) with calcium channels, as evidenced by the X-ray and chemical analyses.

This fact can be explained by the presence of free channels in the crystal structure after the heat treatment process. The general formula can be represented with cation vacancies as $\text{Ca}_{10-x-u}\text{V}_u(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{OH})_{4+z}$, where $x=0.131$; $y=0.414$; $u= 1.028$; $z=0.006$, V_u is a cation vacancy. The cation vacancies in the structure, which was formed by the removal of ammonium cations, activate the interaction of calcium hydroxyapatite with amine groups of proteins in living organisms.

3. Conclusion

Doped nanocrystalline calcium carbonate-phosphate extends significantly the functionality for drug delivery: it can be used to speed up the processes of bone repair and bone tissue strengthening. The advantage over other calcium phosphate biomaterials is strengthening of bone and tooth tissues of a human being of any age, the substances being transported through skin to restore broken bones in a critically short period of time regardless of age. The mechanical fracture strength of bone tissue increases almost 5 times with the introduction of nanocrystalline doped calcium carbonate-phosphate in the body. The most durable bone may occur when doped silicon, iron and magnesium nanocrystalline calcium carbonate-phosphate is introduced into an animal. Thus, the mechanical fracture strength of bone tissue increases almost 5 times. The biomaterial based on



nanocrystalline calcium carbonate-phosphates doped with Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Si^{4+} , Au can be considered a new-generation medicinal substance by drug delivery.

Acknowledgement

The equipment installed in the Center of Collective Use (CCU) of the Institute of Engineering Science, Russian Academy of Sciences (Ural Branch), was used in the experiment.

The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research – Urals, project No 07-03-96076-[r].

References

1. Bouyer E., Gitzhofer F., Boulos M. I. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2000. – Vol. 11, no. 8. – P. 523–531. – DOI: 10.1023/A:1008918110156.
2. Champion E. Sintering of calcium phosphate bioceramics // *Acta Biomaterialia*. – 2013. – Vol. 9, iss. 4. – P. 5855–5875. – DOI: 10.1016/j.actbio.2012.11.029.
3. Samar J. Kalita, Abhilasha Bhardwaj, Himesh A. Bhatt. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering // *Materials Science and Engineering: C*. – 2007. – Vol. 27, iss. 3. – P. 441–449. – DOI: 10.1016/j.msec.2006.05.018.
4. Hong Li, Min Ying Zhu, LiHua Li, ChangRen Zhou. Processing of nanocrystalline hydroxyapatite particles via reverse microemulsions // *Journal of Materials Science*. – 2008. – Vol. 43, iss. 1. – P. 384–389. – DOI: 10.1007/s10853-007-2182-9.
5. Rui-xue Sun, Yu-peng Lu. Fabrication and characterization of porous hydroxyapatite microspheres by spray-drying method // *Frontiers of Materials Science in China*. – 2008 – Vol. 2, iss. 1. – P. 95–98. – DOI: 10.1007/s11706-008-0017-5.
6. Effect of Si and Fe doping on calcium phosphate glass fibre reinforced polycaprolactone bone analogous composites / M. S. Mohammadi, I. Ahmed, N. Muja, S. Almeida, C. D. Rudd, M. N. Bureau, S. N. Nazhat // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8, iss. 4. – P. 1616–1626. – DOI: 10.1016/j.actbio.2011.12.030.
7. Nanocrystalline Hydroxyapatite Ceramics Produced by Low-Temperature Sintering after High-Pressure Treatment / A. S. Fomin, S. M. Barinov, Ievlev V. M., V. V. Smirnov, B. P. Mikhailov, E. K. Belonogov, N. A. Drozdova // *Doklady Chemistry*. – 2008. – Vol. 418, iss. 1. – P. 22–25. – DOI: 10.1134/S0012500808010084.
8. Wopenka Brigitte, Pasteris Jill D. A mineralogical perspective on the apatite in bone // *Materials Science and Engineering: C*. – 2005. – Vol. 25, iss. 2. – P. 131–143. – DOI: 10.1016/j.msec.2005.01.008.
9. Nanocrystalline hydroxyapatite for bone repair: an animal study / A. Brandt, S. Henning, G. Michler, W. Hein, A. Bernstein, M. Schulz // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2010. – Vol. 21, iss 1. – P. 283–294. – DOI: 10.1007/s10856-009-3859-1.
10. Tretyakov Yu. D. Development of inorganic chemistry as a fundamental for the design of new generations of functional materials // *Russian Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 73. – P. 831–846. – DOI: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000914.
11. Shepherd Jennifer H, Shepherd David V., Best Serena M. Substituted hydroxyapatites for bone repair // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2012. – Vol. 23, iss. 10. – P. 2335–2347. – DOI: 10.1007/s10856-012-4598-2.
12. Changes of Surface Composition and Morphology after Incorporation of Ions into Biomimetic Apatite Coatings / Wei Xia, Carl Lindahl, Cecilia Persson, Peter Thomsen, Jukka Lausmaa, Håkan Engqvist // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. – 2010. – Vol. 1, no. 1. – P. 7–16. – DOI: 10.4236/jbnb.2010.11002.
13. Dorozhkin S. V. Biocomposites and hybrid biomaterials based on calcium orthophosphates // *Biomatter*. – 2011. – Vol. 1, iss 1. – P. 3–56. – DOI: 10.4161/biom.1.1.16782.



14. Bohner M. Resorbable biomaterials as bone graft substitutes // *Materialstoday*. – 2010. – Vol. 13, iss. 1–2. – P. 24–30. – DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70014-6.
15. Driessens F. C. M., Wolke J. G. C., Jansen J. A. A new theoretical approach to calcium phosphates, aqueous solutions and bone remodeling // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 48, iss. 2. – P. 144–149.
16. Noor Zairin. Nanohydroxyapatite Application to Osteoporosis Management // *Journal of Osteoporosis*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–6. – DOI: 10.1155/2013/679025.
17. Effect of ammonium carbonate on formation of calcium-deficient hydroxyapatite through double-step hydrothermal processing / S. Prakash Parthiban, Yong Kim, Koichi Kikuta, Chikara Ohtsuki // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2011. – Vol. 22, iss. 2. – P. 209–216. – DOI: 10.1007/s10856-010-4201-7.
18. Synthesis and physicochemical characterization of nanocrystalline chitosan-containing calcium carbonate apatites / Zh. A. Ezhova, E. M. Koval, N. A. Zakharov, V. T. Kalinnikov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 56, iss. 6. – P. 841–846. – DOI: 10.1134/S0036023611060076.
19. Barinov S. M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 79, iss. 1. – P. 13–29. – DOI: 10.1070/RC2010v079n01ABEH004098.
20. Shepherd Jennifer H., Shepherd David V., Best Serena M. Substituted hydroxyapatites for bone repair // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2012. – Vol. 23, iss. 10. – P. 2335–2347. – DOI: 10.1007/s10856-012-4598-2.
21. Koroleva L. F. Doped Nanocrystalline Calcium Carbonate Phosphates // *Inorganic Materials*. – 2010. – Vol. 46, iss. 4. – P. 405–411. – DOI: 10.1134/S0020168510040151.
22. Koroleva L. F., Larionov L. P., Gorbunova N. P. Doped calcium carbonate-phosphate-based biomaterial for active osteogenesis. Chapter 5. // *Osteogenesis* / ed. by Yunfeng Lin. – Croatia : InTech Publ., 2012. – ISBN 978-953-51-0030-0. – DOI: 10.5772/34119.
23. Koroleva L. F., Larionov L. P., Gorbunova N. P. Biomaterial based on doped calcium carbonate-phosphate for Active Osteogenesis // *Journal of Biomaterials & Nanobiotechnology*. – 2012. – Vol. 3, iss. 2. – P. 226–237. – DOI: 10.4236/jbnt.2012.32028.
24. Koroleva L. F., Cherednichenko N. V., Dobrinskaya M. N. Doped Nanocrystalline Calcium Carbonate-Phosphate Biomaterial with Transdermal Activity for Osteogenesis. Chapter 14 // *Nanotechnology. Biomaterials*. Vol. 11/ ed. by Naveen Kumar Shishir, Navani Sinh. – USA-India : STUDIUM PRESS LLC, 2014. – ISBN 1-626990-11-5.
25. Koroleva L. F. An oscillating mechanism in the synthesis of doped nanocrystalline calcium carbonate phosphates // *Nanotechnologies in Russia*. – 2010. – Vol. 5, iss. 9–10. P. 635–640. – ISSN 1995-0780.
26. Development of new biologically active material for bone reconstruction and evaluation of its application security / L. P. Larionov, L. F. Koroleva, E. F. Gaysina, M. N. Dobrinskaya // *Biomeditsina*. – 2011. – No. 4. – P. 101–103. (In Russian).
27. Principles of demineralization: Modern strategies for the isolation of organic frameworks Part II. Decalcification / Hermann Ehrlich, Petros G. Koutsoukos, Konstantinos D. Demadis, Oleg S. Pokrovsky // *Micron*. – 2009. – Vol. 40, iss. 2. – P. 169–193. – DOI:10.1016/j.micron.2008.06.004.
28. Synthesis and physical chemical research of calcium carbonate-hydroxyapatite of type A / G. V. Rodicheva, V. P. Orlovsky, V. P. Privalov, S. M. Barinov, F. S. Pustikelli, S. Oskarson // *Russian Journal Inorganic Chemistry*. – 2001. – Vol. 46, iss. 11. – P. 1798–1802.
29. Lafon J. P., Champion E., Bernache-Assolant D. Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28, iss. 1. – P. 139–147. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009.



30. Release of DL- leucine by biomaterials: Apatitic calcium phosphates analogous to bone mineral / A. E. Rhilassi, M. Mourabet, H. E. Boujaady, H. Ramdane, M. Bennani-Ziatni, R. El Hamri, A. J. Taitai // Mater. Environ. Sci. – 2012. – Vol. 3, iss. 3. – P. 515–524.
31. Koroleva L. F. Nanocrystalline doped calcium carbonate-phosphates as a biomaterial for osteogenesis // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2014. – Vol.5, iss. 6. – P. 704–710.Roveri
32. Roveri Norberto, Iafisco Michele. Evolving application of biomimetic nanostructured hydroxyapatite // Nanotechnology Science and Applications. – 2010. – Vol. 3. – P. 107–125. – DOI: 10.2147/NSA.S9038.