

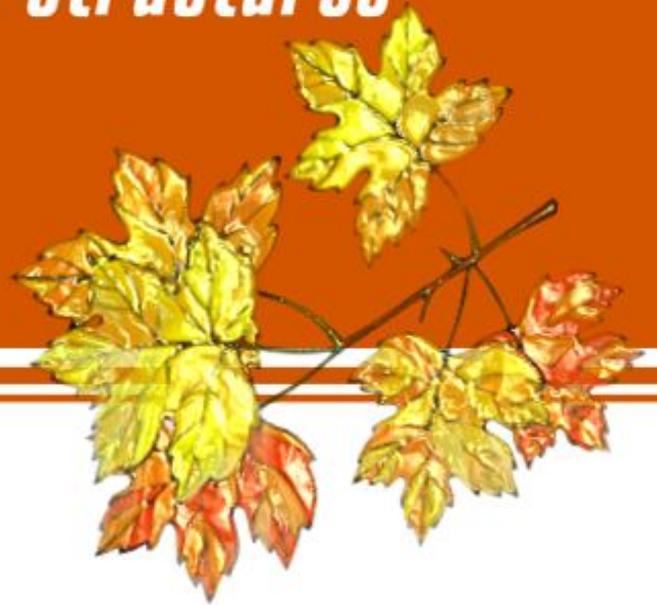
DREAM

<http://dream-journal.org>

ISSN 2410-9908

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5

Diagnostics, Resource and Mechanics
of materials and structures



5, 2018
September-October

<http://dream-journal.org>



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)
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)
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. Konvalov (Ekaterinburg)
Vladimir N. Kostin (Ekaterinburg)
Aleksey V. Makarov (Ekaterinburg)
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)

Eelena E. Verstakova, editor of the English translation

Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts

Anna V. Garieva, maker-up

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)
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)
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, академик 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)
Мулюков Радик Рафикович, член-корр. РАН, 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 Моисеевна, к.т.н. (Екатеринбург)
Пугачева Наталия Борисовна, д.т.н. (Екатеринбург)
Пышминцев Игорь Юрьевич, д.т.н. (Челябинск)
Ринкевич Анатолий Брониславович, член-корр. РАН, 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
Гариева Анна Валерьевна – верстальщик текста
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

Bobylev I. B., Zyuzeva N. A. and Ponosov Yu. S. Effect of hydrogen intercalation on the structure of $YBa_2Cu_3O_y$ having different oxygen content	6
Zeldovich V. I., Frolova N. Yu., Kheifets A. E., Khomskaya I. V., Dolgikh S. M., Smirnov E. B., Degtyarev A. A., and Shorokhov E. V. Regularities in the formation of structural states and hydrodynamic flows in copper and steel at the collapse of cylindrical shells under the explosion action	18
Nasedkin A. V., Nasedkina A. A. and Rybyanets A. N. Finite element modeling and analysis of the effective properties of inhomogeneously polarized porous piezoceramic material with partial metallization of pore surfaces	38
Nefedova O. A. and Vykhodets V. B. A procedure for online investigation of deuterium diffusion in materials	57
Nefedova O. A., Vykhodets V. B. and Kurennykh T. E. A procedure for studying the effect of radiation defects on the diffusion coefficients of deuterium in metals.....	64
Pugacheva N. B., Bykova T. M., Trushina E. B. and Malygina I. Yu. The structural state and properties of a deposited coating for an internal combustion engine valve	74
Savrai R. A., Malygina I. Yu., Makarov A. V., Osintseva A. L. Rogovaya S. A., Davydova N. A. Effect of the composition of absorbing coatings on the structure and properties of a cast aluminum alloy subjected to surface laser heat treatment	86
Smirnov S. V., Konovalov D. A., Kalashnikov S. T. and Smirnova E. O. Studying the adhesion strength and mechanical properties of coatings on aluminum-magnesium alloy samples	106
Valova-Zaharevskaya E. G., Deryagina I. L., Popova E. N., Khlebova N. E., and Pantsyrny V. I. Special characteristics of the microstructure of high-strength multifilamentary Cu-18Nb composites.....	116
Kalashnikov K. N., Kalashnikova T. A., Fortuna S. V., Vorontsov A. V., Krasnovykin V. A., Chumaevskii A. V. On the evolution of the microstructure and phase composition in the friction stir welded AA 2024 alloy	127



СОДЕРЖАНИЕ

Бобылев И. Б., Зюзева Н. А., Поносов Ю. С. Влияние интеркалирования водорода на структуру $YBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием кислорода.....	6
Зельдович В. И., Фролова Н. Ю., Хейфец А. Э., Хомская И. В., Долгих С. М., Смирнов Е. Б., Дегтярев А. А., Шорохов Е. В. Закономерности формирования структурных состояний и гидродинамических течений в меди и стали при схождении цилиндрических оболочек под действием взрыва	18
Наседкин А. В., Наседкина А. А., Рыбьянец А. Н. Конечно-элементное моделирование и анализ эффективных свойств неоднородно поляризованного пористого пьезокерамического материала с частичной металлизацией поверхностей пор	38
Нефедова О. А., Выходец В. Б. Методика для исследования диффузии дейтерия в материалах в режиме он-лайн.....	57
Нефедова О. А., Выходец В. Б., Куренных Т. Е. Методика для исследования влияния радиационных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия в металлах	64
Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Трушина Е.Б., Малыгина И.Ю. Структурное состояние и свойства наплавленного покрытия для клапана двигателя внутреннего сгорания....	74
Саврай Р. А., Малыгина И. Ю., Макаров А. В., Осинцева А. Л., Роговая С. А., Давыдова Н. А. Влияние состава поглощающих покрытий на структуру и свойства литейного алюминиевого сплава, подвергнутого поверхностной лазерной термической обработке	86
Смирнов С. В., Коновалов Д. А., Калашников С. Т., Смирнова Е. О. Исследование адгезионной прочности и механических свойств защитных покрытий на образцах алюминий-магниевого сплава.....	106
Валова-Захаревская Е. Г., Дерягина И. Л., Попова Е. Н., Хлебова Н. Е., Панцырный В. И. Особенности микроструктуры высокопрочного многоволоконного композита Cu-18Nb.....	116
Калашников К. Н., Калашникова Т. А., Фортуна С. В., Воронцов А. В., Красновейкин В. А., Чумаевский А. В. К вопросам эволюции микроструктуры и фазового состава в материале листового проката из сплава Д16Т в процессе сварки трением с перемешиванием	127



Received: 24.08.2018
Revised: 12.09.2018
Accepted: 12.10.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.006-017

EFFECT OF HYDROGEN INTERCALATION ON THE STRUCTURE OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ HAVING DIFFERENT OXYGEN CONTENT

I. B. Bobylev^{a)*}, N. A. Zyuzeva^{b)} and Yu. S. Ponosov

M. N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18, S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation

^{a)}  <https://orcid.org/0000-0003-3391-3861>;  bobylev@imp.uran.ru ;

^{b)}  <http://orcid.org/0000-0002-0077-0692>

*Corresponding author. E-mail: bobylev@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russian Federation
Tel.: +7 343 378 36 67

The interaction of hydrogen with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) at $t = 150\text{--}200$ °C and the effect of hydrogen on the structure have been investigated by Raman spectroscopy. It has been found that, when the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ compound is subjected to hydrogen intercalation, the transformation of 123 into the tetragonal pseudo-124 phase takes place similar to the case of hydration. In this case, the Raman spectra of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ compound, similarly to those of a compound with absorbed water, exhibit antiferromagnetic fluctuations, which are not typical for the compound. Unlike $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, the compound with low oxygen content ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$) is less prone to the formation of stacking faults and, under hydrogenation, the 123 phase does not transfer into the pseudo-124 phase.

Keywords: HTSC, hydrogenation, structure.

Acknowledgment

The X-ray and magnetometric measurements were made on the equipment installed in the Nanotechnologies and Advanced Materials Testing Center collective use center of IPM UB RAS, The Raman studies were performed in the Substance Composition collective use center of IHTECh UB RAS. The work was financially supported by UB RAS project No. 18-10-2-24.

References

1. Zhao R., Goringe M.J., Myhra S., Turner P.S. Transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy studies of the early stages in the degradation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor in water vapour. *Philosophical Mag. A*, 1992, vol. 66, no. 4, pp. 491–506. DOI: 10.1080/01418619208201571.
2. Bobylev I.B., Gerasimov E.G., Zyuzeva N.A. Improvement of critical parameters of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ by low temperature treatment in the presence of water vapors. *Cryogenics*, 2015, vol. 72–1, pp. 36–43. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.08.003.
3. Bobylev I.B., Ponosov Yu.S., Zyuzeva N.A. Raman study of the effect of water vapor during low-temperature annealing on the structure and electrophysical properties of $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Mater. Chem. and Phys.*, 2015, vol. 167, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.046
4. Yu.M. Baikov, Intercalated hydrogen in yttrium barium cuprate: The state and mobility of a “Guest” and modification of the “Host” properties. *Phys. Solid State*, 2000, vol. 42, no. 6, pp. 1026–1035.

5. Hadjiev V.G., Abrashev M.V., Iliev M.N., Bozukov L.N. Raman study of hydrogenated $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Y, Gd}$). *Physica C*, 1990, vol. 171, no. 3–4, pp. 257–264.
6. Gunther W., Schollhorn R., Epple M., Siegle H., Thomsen Ch., Kabius B., Poppe U., Schubert J., Zander W. Hydrogen and water intercalation into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Structural properties of $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$. *Philosophical Mag. A*, 1999, vol. 79, no. 4, pp. 449–466.
7. Bobylev I.B., Gerasimov E.G., Zyuzeva N.A., Terentev P.B. Effect of Hydrogen Intercalation on the Critical Parameters of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Phys. Met. Metallogr.*, 2017, vol. 118, no. 10, pp. 954–964. DOI: 10.1134/S0031918X17100040.
8. Bobylev I.B., Naumov S.V., Zyuzeva N.A. Structure and Properties of Hydrogen-Intercalated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Phys. Met. Metallogr.*, 2017, vol. 118, no. 7, pp. 671–680. DOI: 10.1134/S0031918X1707002X.
9. Murakami M. Processing of bulk YBaCuO . *Supercond. Sci. Technol.*, 1992, vol. 5, no. 4, pp. 185–203.
10. Ponosov Yu.S., Bolotin G.A., Chebotaev N.M. Raman study of the magnetic transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$. *Phys. Lett. A*, 1990, vol. 146, no. 9, pp. 551–555.
11. Hadjiev V.G., Thomson C., Erb A., Muller-Vogt G., Koblishka M.R., Cardona M. Effect of oxygen disorder on superconductivity-induced self-energy effects in impurity-free $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Solid State Com.*, 1991, vol. 80, no. 8, pp. 643–647.
12. Feile R. Lattice vibrations in high- T_c superconductors: Optical spectroscopy and lattice dynamics. *Physica C*, 1989, vol. 159, nos. 1–2, pp. 1–32.
13. Reilly J.J., Suenaga M., Johnson J.R., Thompson P., Moodenbaugh A.R. Superconductivity in $\text{HxYBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, no. 10, pp. 5694–5697.
14. Hirata T. Hydrogen in high- T_c superconductors. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, vol. 156, no. 2, pp. 227–250.
15. Ponosov Yu.S., Bobylev I.B., Zyuzeva N.A. Antiferromagnetic fluctuation in water-intercalated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$. *JETP Lett.*, 2014, vol. 99, no. 6, pp. 340–345. DOI: 10.1134/S0021364014060113.

Подана в журнал: 24.08.2018
УДК 548.736:538.945
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.006-017

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ $YBa_2Cu_3O_y$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

И. Б. Бобылев^{a)}*, Н. А. Зюзева^{b)}, Ю. С. Поносов

*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620108, Российская Федерация*

^{a)}  <https://orcid.org/0000-0003-3391-3861>;  bobilev@imp.uran.ru ;
^{b)}  <http://orcid.org/0000-0002-0077-0692>

* Ответственный автор. Электронная почта: bobilev@imp.uran.ru
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 378–36–67

Методом Рамановской спектроскопии исследовано взаимодействие водорода с $YBa_2Cu_3O_y$ (123) с высоким ($y = 6,96$) и низким ($y = 6,3$) содержанием кислорода при $t = 150–200$ °С и влияние водорода на структуру соединения. Установлено, что аналогично гидратированию при интеркалировании водорода в $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ происходит превращение 123 в тетрагональную фазу псевдо-124, а на Рамановских спектрах $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ возникают нехарактерные для него антиферромагнитные флуктуации. В отличие от $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ соединение с пониженным содержанием кислорода ($YBa_2Cu_3O_{6,3}$) менее склонно к образованию дефектов упаковки и при его гидрировании переход 123 в фазу псевдо-124 не происходит.

Ключевые слова: ВТСП, гидрирование, структура.

1. Введение

Ранее в работах [1–3] было показано, что низкотемпературная обработка ($t = 150–200$ °С) $YBa_2Cu_3O_y$ во влажной атмосфере приводит к изменениям структуры и переходу 123 в фазу псевдо-124 путем образования планарных дефектов упаковки вследствие расщепления Cu–O цепочек. Эти дефекты играют роль центров пиннинга и улучшают критические характеристики в магнитных полях, приложенных перпендикулярно оси c [2]. Известно, что $YBa_2Cu_3O_y$ взаимодействует с водородом при температурах ≤ 200 °С, который внедряется в его структуру [4]. По мнению авторов [5], влияние поглощения водорода на свойства 123 подобно уменьшению в $YBa_2Cu_3O_y$ кислорода. Интеркалирование водорода приводит к изменению структуры $YBa_2Cu_3O_y$, которое также заключается в переходе 123 в тетрагональную фазу псевдо-124 с параметрами решетки $a = 3,883$ и $c = 27,17$ Å [6]. Данная фаза отличается от 124 наличием кислородных и медных вакансий в расщепленных медь-кислородных цепочках [1].

В работе [7] было показано, что низкотемпературное гидрирование, также как и гидратирование, после отжига при $t = 930$ °С приводит к улучшению токонесущей способности высокотекстурированной керамики. В данном случае, в отличие от гидратирования, происходит увеличение значений плотности критического тока в различных направлениях внешнего магнитного поля.

Как и в случае гидратирования, при обработке $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ в атмосфере водорода происходит расщепление Cu–O цепочек, что является причиной его перехода в тетрагональную фазу псевдо-124. В [3] предположили, что протон занимает в данной фазе вакантные позиции меди в расщепленных цепочках. Вхождение водорода, также как и воды,

в структуру $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ приводит к появлению антиферромагнитных флуктуаций, не характерных для составов с высоким содержанием кислорода. Однако внедрение водорода в $YBa_2Cu_3O_y$ с низким содержанием кислорода ($y \sim 6$) не сопровождается фазовым превращением [8].

Цель настоящей работы – исследование влияния поглощения водорода при низкотемпературном отжиге на структурное состояние $YBa_2Cu_3O_y$ с высоким ($y = 6,96$) и низким ($y = 6,3$) содержанием кислорода, сравнение влияние поглощения водорода и паров воды, а также выявить механизм влияния водорода, приводящий к появлению структурных дефектов, которые могут способствовать улучшению критических параметров ВТСП материалов.

2. Материал и методика исследования

В качестве материала для исследования использовали высокотекстурированную керамику $YBa_2Cu_3O_{6,9}$, синтезированную методом MTG (melt-textured growth) [9] во ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Образцы содержали фазу Y_2BaCuO_5 (30 %, здесь и далее массовые проценты). Рентгенографический анализ показал, что от плоскости роста отражаются только линии типа 001, что свидетельствует о высокой текстуре материала.

Содержание кислорода в образцах задавалось в процессе отжига: кислородные индексы $y = 6,96$ и $6,3$ достигались при температурах $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Низкотемпературную обработку проводили в атмосфере водорода при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$ и $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение от 1 до 20 ч. Содержание водорода определяли гравиметрически. Погрешность измерения массы составляла $0,005\text{ }%$.

Рамановские спектры возбуждались в квазиобратной геометрии линией 532 нм твердотельного лазера мощностью $0,5\text{ мВт}$, сфокусированной на образце в пятно диаметром $\sim 2\text{--}10\text{ мкм}$. Рассеянный свет регистрировался спектрометром U 1000 фирмы Renishaw. Более подробно методика описана в [10].

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре «Empyrean» фирмы PANalytical в медном CuK_α излучении. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли на СКВИД магнитометре типа MPMS XL5 на частоте 80 Гц в переменном поле 4 Э .

3. Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследований показали, что гидрирование $YBa_2Cu_3O_y$ протекает по-разному в зависимости от содержания кислорода в соединении. Так, после гидрирования образцов с высоким содержанием кислорода $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ даже в течение не продолжительного времени (1 ч) наблюдали появление частиц металлической меди. При этом в результате удаления из образца кислорода происходит потеря массы образца на $0,12\text{ }%$. Несмотря на то, что в этих условиях незначительная часть меди в соединении восстанавливается до элементарной, $YBa_2Cu_3O_{6,96}$ еще остается в исходной орторомбической фазе.

Рамановские спектры образцов, обработанных в этих условиях, практически совпадают с таковыми для исходных образцов. Только в поляризации XX на спектре, снятом с поверхности кристаллита, изменилось соотношение интенсивностей мод, отвечающих за колебания Ba и Cu, которое стало подобно соотношению интенсивностей, характерному для тетрагональной фазы 123 с низким содержанием кислорода и, согласно [11, 12], связано с дефицитом кислорода в медь-кислородных цепочках. Таким образом, гидрирование при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к удалению из 123 кислорода вследствие восстановления меди.

Снижение температуры гидрирования до $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$ даже при увеличении продолжительности обработки до 5 ч не сопровождается потерей массы $YBa_2Cu_3O_{6,96}$. Напротив, по результатам гравиметрического анализа виден ее прирост на $0,06\text{ }%$. Это свидетельствует

о том, что происходит поглощение водорода, не сопровождающееся процессом восстановления меди. На рис. 1 видно, что на рентгенограммах наблюдается уширение и сближение линий расщепленных дублетов, свидетельствующее об образовании дефектов упаковки, которые приводят к постепенному превращению 123 в тетрагональную фазу псевдо-124. (рис. 1; кривая 2).

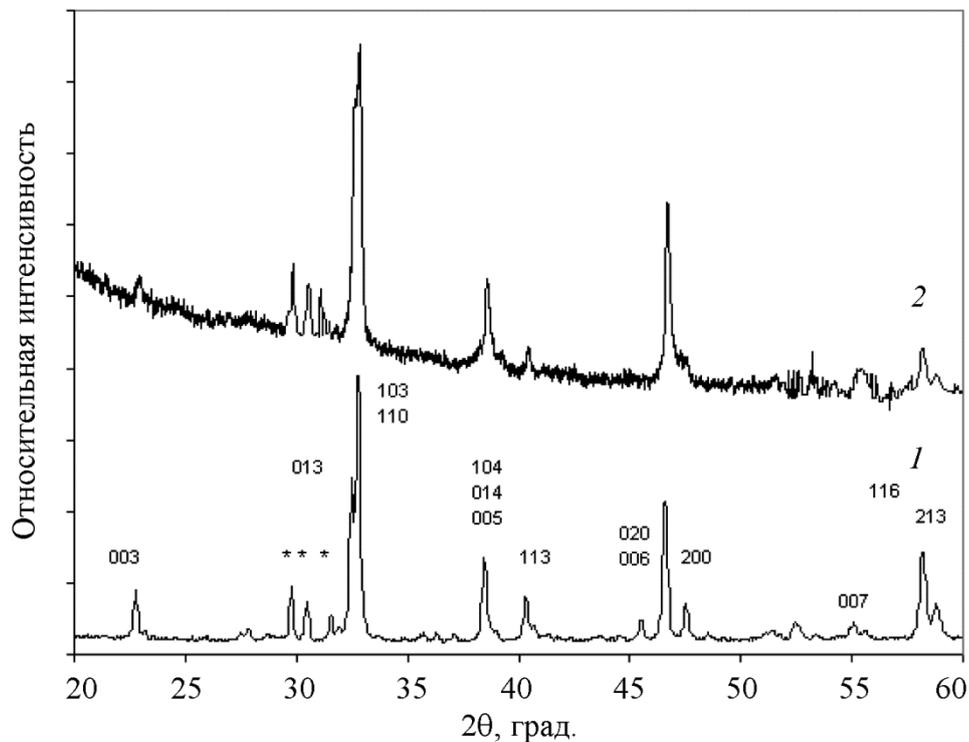


Рис. 1. Рентгенограммы образцов высокотекстурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$:
1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$ (5 ч);
(*) – фаза Y_2BaCuO_5

На рис. 2 приведены Рамановские спектры в фононной области в поляризационных геометриях XX и ZZ для образцов, обработанных в водороде при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ (X и Z – направления поляризации излучения с базисной плоскости и вдоль оси c соответственно). Для исходных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ в поляризации XX наблюдаются 4 из 5 разрешенных правилами отбора мод (рис. 2 а; кривая 1), что согласуется с данными работы [11]. Эти моды соответствуют колебаниям Ba (111 cm^{-1}), Cu (150 cm^{-1}), плоскостного кислорода $\text{O}_{2,3}$ ($\sim 338\text{ cm}^{-1}$) и апикального кислорода O_4 ($\sim 498\text{ cm}^{-1}$). В поляризации ZZ помимо колебаний Ba и Cu имеются только моды, соответствующие колебаниям плоскостного (432 cm^{-1}) и апикального (502 cm^{-1}) кислорода (рис. 2 б; кривая 1).

В отличие от исходных, у образцов, обработанных в водороде в течение 5 ч при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$, на Рамановских спектрах в поляризации XX наблюдали усиление цепочечной линии (580 cm^{-1}), однако нет аномалии в соотношении интенсивностей линий бария и меди (рис. 2 а; кривая 2). В поляризации ZZ также появилась цепочечная мода (596 cm^{-1}) (рис. 2 б), что характерно для гидратированного образца [3]. Однако в высокочастотной области спектра в поляризации XX не было обнаружено широкой полосы на $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, связанной с антиферромагнитным упорядочением. Отсутствие аномального соотношения интенсивностей линий Ba и Cu, а также антиферромагнитного упорядочения, вероятно, обусловлено образованием в данных условиях лишь отдельных дефектов упаковки, в виде расщепленных Cu-O цепочек.

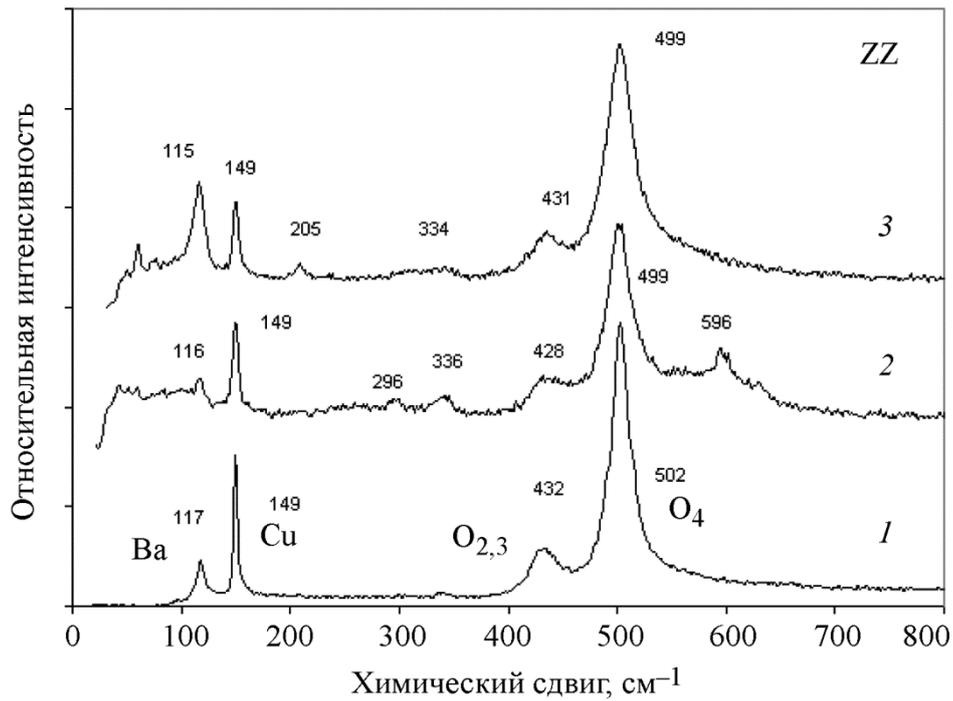
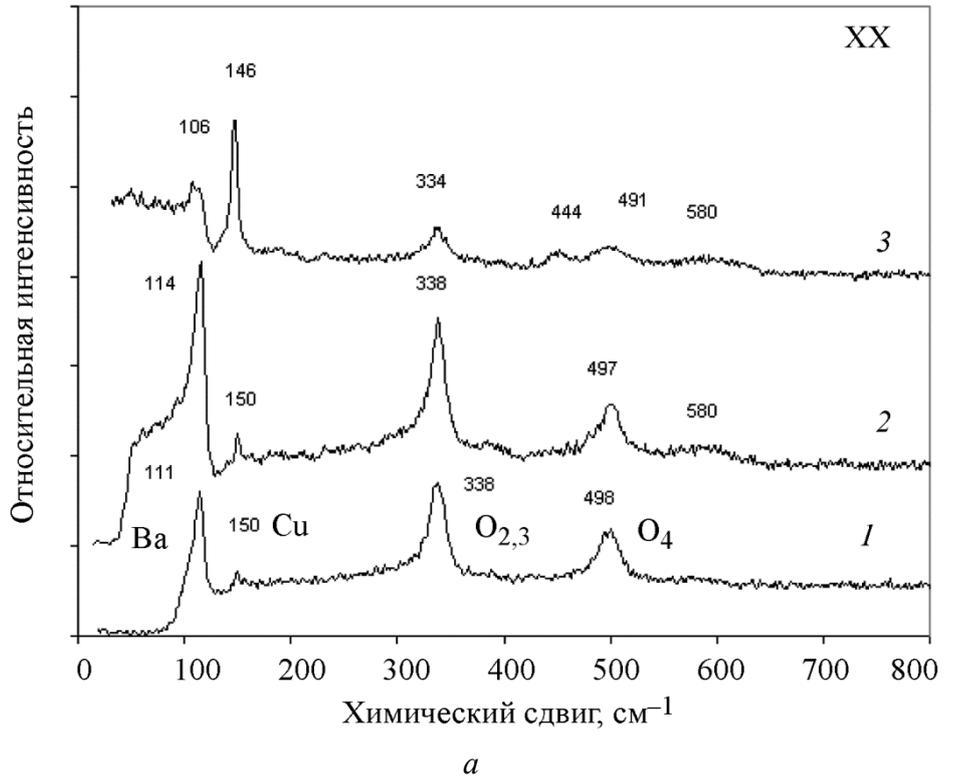


Рис. 2. Рамановские спектры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ в фоновой области в поляризации XX (*a*) и ZZ (*б*): 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (5 ч); 3 – после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (20 ч)

Более продолжительное гидрирование (20 ч) образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$, согласно данным гравиметрии, привело к поглощению $\sim 0,6\%$ водорода. В поляризации XX изменилось соот-

ношение интенсивностей линий Ba и Cu (рис. 2 а; кривая 3), а также в высокочастотной области появилась широкая полоса на $\sim 2800 \text{ см}^{-1}$, характерная для гидрированных образцов (рис. 3; кривая 2).

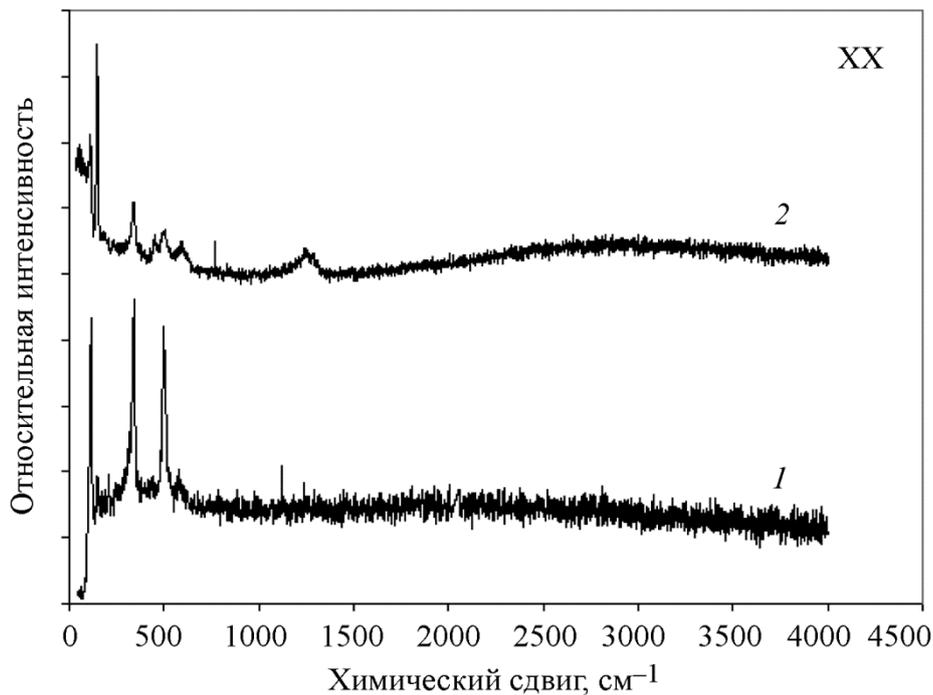


Рис. 3. Рамановские спектры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ в высокочастотной области в поляризации XX: 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (20 ч)

Результаты измерений магнитной восприимчивости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ показали, что гидрирование этих образцов при $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к снижению критической температуры до 88 К. При этом по мере поглощения водорода уменьшается диамагнитный отклик (рис. 4; кривые 2 и 3), что хорошо согласуется с работой [13], где было показано, что с увеличением концентрации водорода доля ВТСП фазы уменьшалась. Снижение критической температуры и сильное уменьшение диамагнитного отклика свидетельствуют о вхождении водорода в структуру 123 и деградации межзеренных границ.

Гидрированный при $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч образец с низким содержанием кислорода $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ остается в исходной тетрагональной фазе. При этом зафиксирована небольшая потеря массы (0,08 %). Это говорит о протекании восстановительного процесса. Однако параметры решетки увеличились, что свидетельствует о вхождении водорода в структуру 123, а также об уменьшении содержания кислорода в соединении.

При снижении температуры гидрирования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ до $150 \text{ }^\circ\text{C}$ при продолжительности отжига 7 ч масса образца практически не изменилась. Спектры в поляризации XX также практически остались без изменений. Только в поляризации ZZ появляется слабая цепочечная мода (600 см^{-1}), в то время как, согласно нашей предыдущей работе [3], после поглощения воды в аналогичном температурно-временном режиме эта линия была очень интенсивной. Это указывает на то, что, в отличие от обработки в парах воды, водород при данной температуре поглощается очень слабо, и его внедрение практически не приводит к расщеплению Cu-O цепочек.

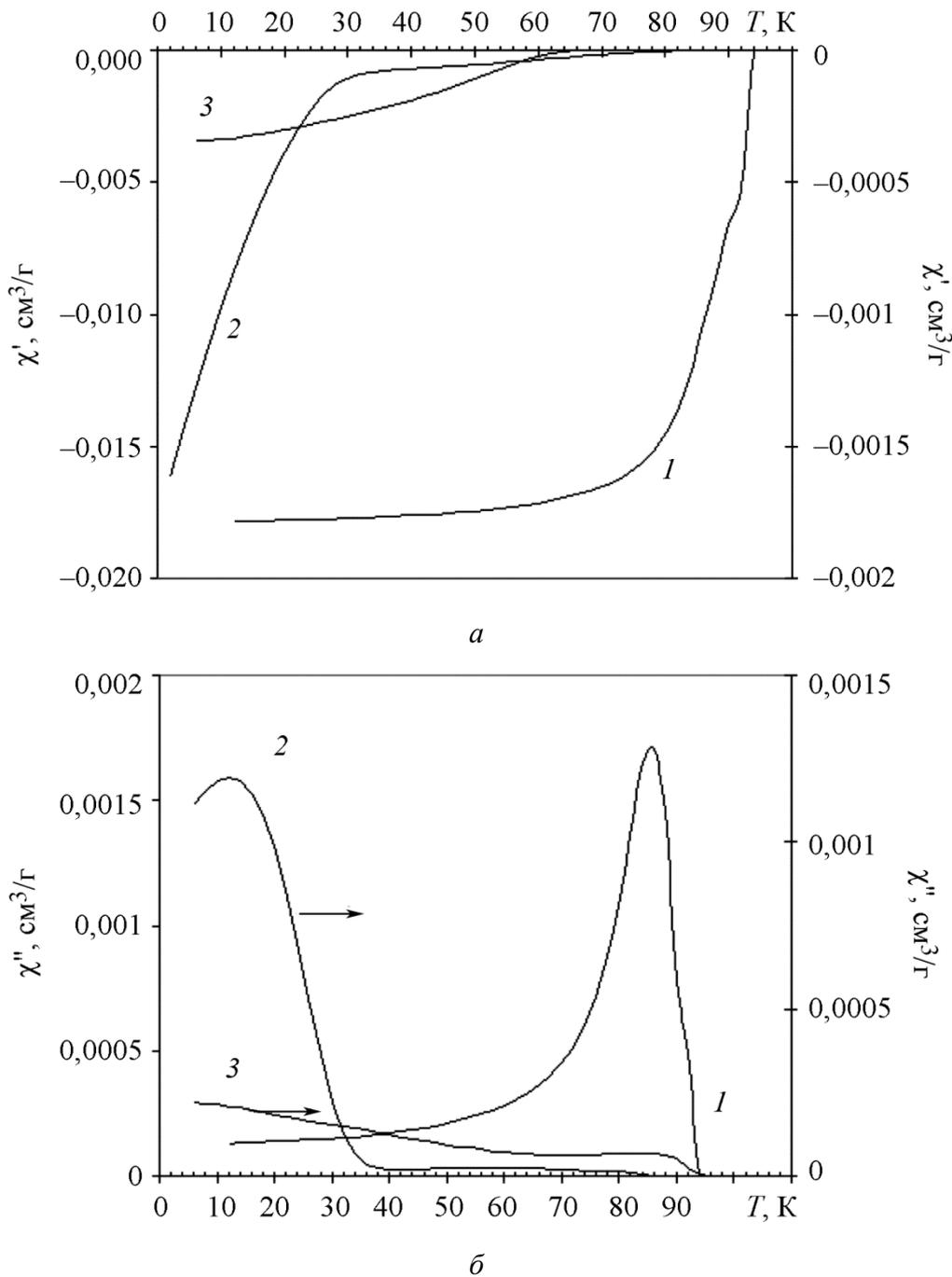


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ χ' (а) и χ'' (б): 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (5 ч); 3 – после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (20 ч)

Увеличивая продолжительность гидрирования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ при этой температуре до 20 ч, наблюдали небольшое увеличение массы (0,03 %). При этом фазовое состояние не изменилось (рис. 5; кривая 2), а параметры решетки несколько увеличились. На Рамановских спектрах произошли более существенные изменения (рис. 6). В поляризации ZZ увеличилась интенсивность линии на $\sim 210 \text{ см}^{-1}$, которая, по мнению [14], соответствует колебаниям иттрия (рис. 6; кривая 2). Аналогичные спектры ранее получены для образцов, обработанных при этих температурах в парах воды [3, 15].

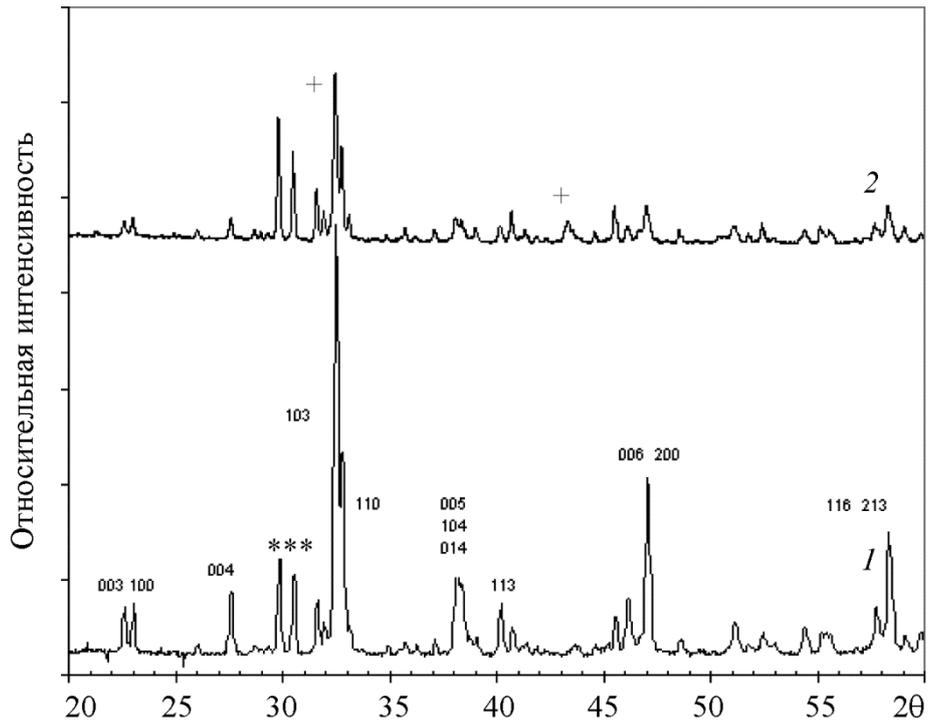
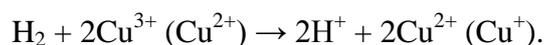


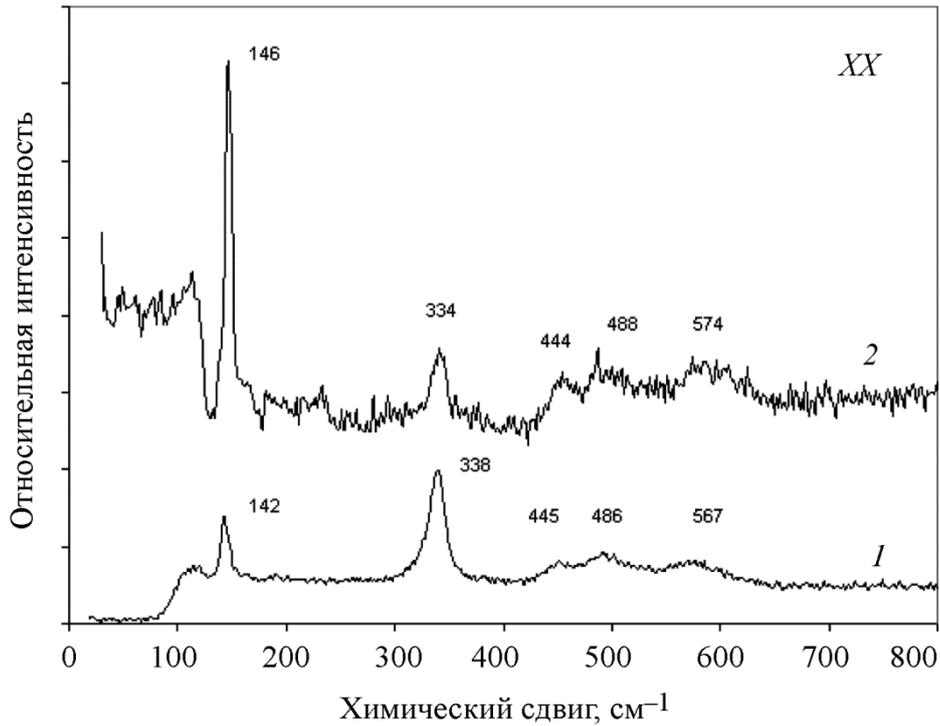
Рис. 5. Рентгенограммы образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$: 1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (20 ч); «*» – фаза Y_2BaCuO_5 ; «+» – неидентифицированные фазы

При гидрировании 123, в отличие от гидратирования [3, 15], на высокочастотных спектрах в поляризации ZZ отсутствует линия, отвечающая за валентные колебания гидроксильных групп. Отсюда следует, что поглощающийся водород и при 150°C не вступает во взаимодействие с кислородом соединения и не образует ионы гидроксила, какие появляются в структуре тетрагонального 123 при интеркалировании воды [3, 15]. Это означает, что ионы гидроксила, присутствующие в структуре гидратированного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, являются продуктом диссоциации воды на поверхности кристаллитов и занимают вакантные позиции в расщепленных медь-кислородных цепочках.

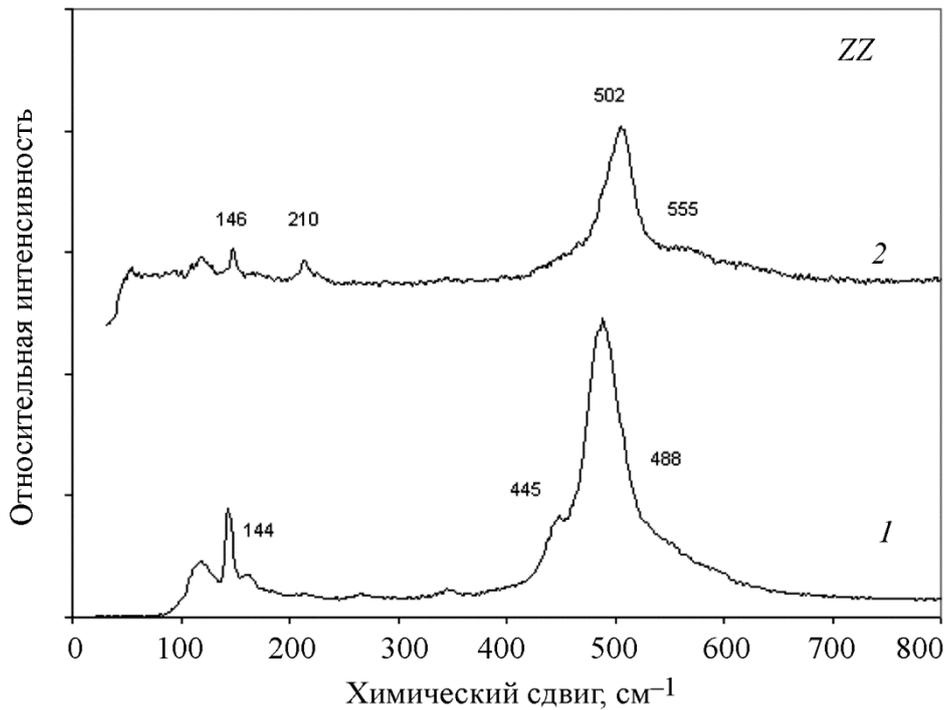
Следовательно, независимо от содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, при взаимодействии с водородом при температурах $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в структуре соединения отсутствуют гидроксильные группы, т. е. ионы водорода и кислорода не взаимодействуют. Это является существенным отличием процессов гидрирования от гидратирования. Другим отличием является то, что при поглощении водорода соединением с низким содержанием кислорода ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$) практически не происходит расщепление Cu-O цепочек, а следовательно, не реализуется переход в фазу псевдо-124.

Если интеркалирование воды в структуру 123 происходит вследствие ее диссоциации на поверхности зерен с образованием протона и иона гидроксила [1], то водород может входить в структуру только путем восстановления меди в высоких степенях окисления:





a



б

Рис. 6. Рамановские спектры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ в фоновной области в поляризации XX (*a*) и ZZ (*б*):
1 – исходное состояние; 2 – после гидрирования при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$ (20 ч)

В соединении с низким содержанием кислорода $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$, где нет трехвалентной меди, восстановительный процесс протекает очень медленно. Поэтому водород поглощается слабо, что не приводит к переходу в фазу псевдо-124.

4. Заключение

В отличие от гидратирования, при поглощении водорода соединением $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ не происходит переход 123 из оксида в гидрид-оксидгидроксид, так как водород не вступает во взаимодействие с кислородом и не образует OH -ионы.

Механизм гидрирования зависит от содержания кислорода в соединении, а для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ и от температуры обработки: при $t = 200^\circ\text{C}$ происходит частичное восстановление меди водородом, а при $t = 150^\circ\text{C}$ процесс восстановления незначителен, что не затрудняет поглощение водорода. Соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$, независимо от температуры, слабо поглощает водород.

Положительное влияние интеркалирования водорода на полевые зависимости плотности критического тока подобно гидратированию, так как образуется сходная структура (фаза псевдо-124). Последняя способствует образованию планарных дефектов упаковки, которые играют роль центров пиннинга и улучшают критические характеристики в магнитных полях. По данным Рамановской спектроскопии, в отличие от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$, вхождение водорода, как и воды, в структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ приводит к появлению антиферромагнитных флуктуаций, не характерных для такого состава.

В плане улучшения критических свойств соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ гидратирование предпочтительнее процессу гидрирования.

Благодарность

Рентгенографические и магнитометрические измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН, Рамановские исследования – в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта УрО РАН (№ 18-10-2-24).

Литература

1. Zhao R., Goringe M. J., Myhra S., Turner P. S. Transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy studies of the early stages in the degradation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor in water vapour // *Philosophical Mag. A.* – 1992. – Vol. 66, no. 4. – P. 491–506. – DOI: 10.1080/01418619208201571.
2. Bobylev I. B., Gerasimov E. G., Zyuzeva N. A. Improvement of critical parameters of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ by low temperature treatment in the presence of water vapors // *Cryogenics.* – 2015. – Vol. 72–1. – P. 36–43. – DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.08.003.
3. Bobylev I. B., Ponosov Yu. S., Zyuzeva N. A. Raman study of the effect of water vapor during low-temperature annealing on the structure and electrophysical properties of $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // *Mater. Chem. and Phys.* – 2015. – Vol. 167. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.046.
4. Baikov Yu. M. Intercalated hydrogen in yttrium barium cuprate: The state and mobility of a “Guest” and modification of the “Host” properties // *Phys. Solid State.* – 2000. – Vol. 42, no. 6. – P. 1026–1035.
5. Raman study of hydrogenated $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$) / V. G. Hadjiev, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, L. N. Bozukov // *Physica C.* – 1990. – Vol. 171. – Nos. 3–4. – P. 257–264.
6. Hydrogen and water intercalation into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Structural properties of $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{-8\delta}$ / W. Gunther, R. Schollhorn, M. Epple, H. Siegle, Ch. Thomsen, B. Kabius, U. Poppe, J. Schubert, W. Zander // *Philosophical Mag. A.* – 1999. – Vol. 79, no. 4. – P. 449–466.
7. Effect of Hydrogen Intercalation on the Critical Parameters of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ / I. B. Bobylev, E. G. Gerasimov, N. A. Zyuzeva, P. B. Terentev // *Phys. Met. Metallogr.* – 2017. – Vol. 118, no. 10. – P. 954–964. – DOI: 10.1134/S0031918X17100040.

8. Bobylev I. B., Naumov S. V., Zyuzeva N. A. Structure and Properties of Hydrogen-Intercalated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // Phys. Met. Metallogr. – 2017. – Vol. 118, no. 7. – P. 671–680. – DOI: 10.1134/S0031918X1707002X.
9. Murakami M. Processing of bulk YBaCuO // Supercond. Sci. Technol. – 1992. – Vol. 5, no. 4. – P. 185–203.
10. Ponosov Yu. S., Bolotin G. A., Chebotaev N. M. Raman study of the magnetic transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ // Phys. Lett. A. – 1990. – Vol. 146, no. 9. – P. 551–555.
11. Effect of oxygen disorder on superconductivity-induced self-energy effects in impurity-free $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / V. G. Hadjiev, C. Thomson, A. Erb, G. Muller-Vogt, M. R. Koblischka, M. Cardona // Solid State Com. – 1991. – Vol. 80, no. 8. – P. 643–647.
12. Feile R. Lattice vibrations in high- T_c superconductors: Optical spectroscopy and lattice dynamics // Physica C. – 1989. – Vol. 159, nos. 1–2. – P. 1–32.
13. Superconductivity in $\text{HxYBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / J. J. Reilly, M. Suenaga, J. R. Johnson, P. Thompson, A. R. Moodenbaugh // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 36, no. 10. – P. 5694–5697.
14. Hirata T. Hydrogen in high- T_c superconductors. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1996. – Vol. 156, no. 2. – P. 227–250.
15. Ponosov Yu. S., Bobylev I. B., Zyuzeva N. A. Antiferromagnetic fluctuation in water-intercalated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ // JETP Lett. – 2014. – Vol. 99, no. 6. – P. 340–345. – DOI: 10.1134/S0021364014060113.



Received: 10.07.2018
Revised: 06.08.2018
Accepted: 31.08.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.018-037

REGULARITIES IN THE FORMATION OF STRUCTURAL STATES AND HYDRODYNAMIC FLOWS IN COPPER AND STEEL AT THE COLLAPSE OF CYLINDRICAL SHELLS UNDER THE EXPLOSION ACTION

V. I. Zeldovich^{1*}, N. Yu. Frolova¹, A. E. Kheifets¹,
I. V. Khomskaya¹, S. M. Dolgikh², E. B. Smirnov²,
A. A. Degtyarev², and E. V. Shorokhov²

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

²*Russian Federal Nuclear Center – Academician E. I. Zababakhin All-Russian Research Institute of Technical Physics,
13 Vasilieva St., Snezhinsk, Chelyabinsk Region, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: zeldovich@imp.uran.ru

Address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620137, Ekaterinburg, Russian Federation
Tel.: +7 343 378 35 54

The collapse of copper and steel shells (pipes) into solid cylinders under the action of explosion is investigated. The phase and structural transformations occurring in materials affected by high-speed deformation during collapsing are studied; fracture phenomena associated with the release of a shock wave onto the free inner surface of the shell are investigated. It is shown that the convergence of shells of large diameter proceeds more steadily; it is established that the stability of convergence depends on the absolute dimensions of the shell rather than on the relative ones. It is shown that comparing the results of experiments on collapsing shells from various materials makes it possible to recreate partially the loading conditions that were not recorded directly in the experiment, in particular, to calculate the mass velocity of the shell and the pressure in the front of the shock wave.

Keywords: collapse of shells, high-speed deformation, shock-wave loading, copper, steel, micro-structure.

Acknowledgment

The submicroscopic study was performed with the equipment of the Nanotechnologies and Advanced Materials Testing Center collective use center of IPM UB RAS.

The work was supported by the UB RAS Complex Program (project 18-10-2-39).

Reference

1. Zababakhin E.I., Zababakhin I.E. *Yavleniya neogranichennoy kumulatsii* [Unlimited Cumulation Phenomenon]. M., 1988, 172 p. (In Russian).
2. Ivanov A.G., Ogorodnikov V.A., Tyunkin E.S. Behavior of shells affected by pulse loading. Small disturbances. *Zhurnal Eksperimentalnoy i Teoreticheskoy*, 1992, no. 6, pp. 112–115. (In Russian).
3. Zeldovich V.I., Frolova N.Yu., Kheifets A.E., Dolgikh S.M., Gaan K.V., Shorokhov E.V. Deformation- and temperature-related processes that occur upon the collapse of a thick cylindrical shell made of steel 20. *Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, pp. 285–292. DOI: 10.7868/S001532301503016X.
4. Ogorodnikov V.A. *Vyazkost i ee rol v dinamicheskikh protsessakh* [Viscosity and its Role in Dynamic Processes]. Sarov, FGUP RFYaTs-VNIITF, 2012, 239 p. (In Russian).

5. *Udarnye volny i yavleniya vysokoskorostnoy deformatsii metallov* [Shock Waves and High-Rate Deformation Phenomena in Metals], ed. by Marc A. Meyers and Lawrence E. Murr. M., Metallurgy, 1984, 512 p. (In Russian).
6. Rybin V.V., Ushanova E.A. Features of twinning under high-speed loading conditions during explosion welding. *Letters on Materials*, 2013, vol. 3 (2), pp. 145–149. DOI: 10.22226/2410-3535-2013-2-145-149.
7. Rybin V.V., Ushanova E.A., Zolotarevsky N.Yu. Features of the arrangement of misoriented structures in a Cu-Cu bilayer plate produced by explosion welding. *J. Tekhn. Phys.*, 2013, vol. 83, iss. 9, pp. 63–72. (In Russian).
8. Zeldovich Ya.B., Raizer Yu.P. *Physika udarnykh voln i vysokotemperaturnykh gidrodinamicheskikh techeniy* [Physics of Shock Waves and of High-Temperature Hydrodynamic Flows]. M., Phizmatgiz, 1963, 632 p. (In Russian).
9. Glazkov V.S., Ignatova O.N., Malyshev A.N., et al. Method for research on micro- and mesoscale high-rate deformation of metals. *Phys. Mesomechanics*, 2011, vol.14, iss. 3–4, pp. 178–184.
10. *Shock Wave Data Base*. Available at: <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>

Подана в журнал: 10.07.2018
УДК 669.3:621.7.044:620.186
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.018-037

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ В МЕДИ И СТАЛИ ПРИ СХОЖДЕНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЗРЫВА

В. И. Зельдович^{1, а)*}, Н. Ю. Фролова^{1, б)}, А. Э. Хейфец^{1, в)},
И. В. Хомская^{1, г)}, С. М. Долгих^{2, д)}, Е. Б. Смирнов^{2, е)},
А. А. Дегтярев^{2, ж)}, Е. В. Шорохов^{2, з)}

¹Институт физики металлов УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

²РФЯЦ–ВНИИ технической физики им. акад. Е.И. Забабахина,
456770, Снежинск, Челябинской обл., а/я 245

*Ответственный автор. Электронная почта: zeldovich@imp.uran.ru

Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 378–35–54

Исследовано схлопывание медных и стальной оболочек (труб) в сплошные цилиндры под действием взрыва. Изучены фазовые и структурные превращения, протекающие в материалах под действием высокоскоростной деформации при схлопывании; исследованы откольные явления, связанные с выходом ударной волны на свободную внутреннюю поверхность оболочки. Показано, что схождение оболочек большого диаметра протекает более устойчиво; установлено, что устойчивость схождения зависит не от относительных, а от абсолютных размеров оболочки. Показано, что сопоставление результатов экспериментов по схлопыванию оболочек из различных материалов позволяет частично воссоздать условия нагружения, незарегистрированные непосредственно в ходе эксперимента, в частности, вычислить массовую скорость оболочки и давление во фронте ударной волны.

Ключевые слова: схлопывание оболочек, высокоскоростная деформация, ударно-волновое нагружение, медь, сталь, микроструктура.

1. Введение

Исследование схлопывания металлических цилиндрических оболочек под действием взрыва представляет собой одно из направлений изучения явления кумуляции [1, 2]. Схлопывание осуществляется под действием взрыва заряда взрывчатого вещества (ВВ), окружающего оболочку. При недостаточной мощности заряда ВВ полное схлопывание не происходит. В результате получается оболочка меньшего радиуса и большей толщины. При избыточной мощности заряда происходит кумуляция энергии, на завершающей стадии схождения скорость вещества неограниченно возрастает; в этом случае после схлопывания может произойти разлет оболочки. Особый интерес представляет случай, когда мощность ВВ подбирается таким образом, что происходит полное схлопывание оболочки, но к моменту окончания процесса схождения вся энергия ВВ оказывается израсходованной. В этом случае в результате схлопывания удается получить сплошной цилиндр без следов разрушения, связанных с кумуляцией. При этом специфические условия нагружения (ударно-волновое воздействие и высокоскоростная деформация, величина и скорость которой изменяются вдоль радиуса цилиндра в широких пределах) приводят к формированию необычных структурных состояний в нагружаемом материале. Исследования этих структурных состояний представляют несомненный интерес для физического материаловедения и понимания физики процессов, происходящих в материале при высокоскоростном деформировании. Таким образом, схлопывание оболочек является одним из методов, позволяющих изучать структуру и свойства метал-

лов и сплавов при деформировании со скоростями порядка 10^5 c^{-1} ; при этом значительное изменение степени деформации вдоль радиуса позволяет исследовать деформационное поведение материала в широком диапазоне степеней высокоскоростной деформации на одном образце.

Важно подчеркнуть, что при схлопывании оболочки под действием взрыва, несмотря на высокую скорость протекающих процессов, в отличие от большинства других видов ударно-волнового нагружения, деформация материала осуществляется квазиadiaбатически. Процесс нагружения оболочки можно разделить на два этапа, отличающихся по времени. Первый этап состоит в действии ударной волны на материал оболочки. При скорости ударной волны $\sim 5 \text{ км/с}$ и толщине стенки оболочки $\sim 5 \text{ мм}$ он длится 1–2 мкс. Второй этап начинается одновременно с первым и состоит в инерционном сжатии оболочки. На этом этапе происходит высокоскоростная деформация и оболочка преобразуется в цилиндр. Длительность второго этапа на порядок больше первого. На втором этапе материал движется по инерции, без подвода энергии извне. При этом скорость деформации хотя и велика, но существенно меньше, чем в ударных волнах и сверхзвуковых гидродинамических течениях. В движущемся по инерции веществе успевают происходить релаксационные процессы, возникают закономерные (обусловленные геометрией эксперимента) эффекты локализации деформации и формируются сложные гидродинамические течения, приводящие к изменению формы оболочки [3, 4]. Таким образом, эксперименты по схлопыванию оболочек занимают промежуточное положение между экспериментами по ударно-волновому нагружению и квазистатическим деформированиям.

Процесс сжатия оболочки, как правило, не является идеально осесимметричным. При изменении радиуса и толщины на поверхности сходящейся оболочки возникают возмущения, обусловленные неустойчивостью течения материала. Поверхность оболочки становится волнистой. Количество, форма и амплитуда волн зависят от свойств материала и геометрии эксперимента. Соответствующие возмущения наблюдаются и в объеме, проявляясь в структуре нагруженных образцов в виде эффектов локализованной деформации. В научной литературе известны попытки теоретического описания развития неустойчивости при сжатии на основе различных упруго-пластических и ударно-волновых моделей, однако, как отмечается в [4], «В целом надо признать справедливость утверждения о том, что в настоящее время отсутствуют общепризнанные критерии... неустойчивого движения оболочек».

Цель работы – макро- и микроструктурное исследование деформационного поведения и механизмов изменения формы оболочек при сжатии в зависимости от геометрии нагружения и свойств нагружаемого материала. Поскольку параметры ударно-волнового воздействия (давление, начальная массовая скорость, остаточная температура) не всегда поддаются точной регистрации в процессе эксперимента, дополнительно оценивались указанные параметры по остаточным изменениям в структуре нагруженных образцов. При таком подходе нагружаемый образец является не только объектом исследования, но и своеобразным инструментом, фиксирующим в микроструктуре недоступные прямому наблюдению высокоскоростные процессы, протекающие в микросекундные интервалы времени.

2. Материал и методика исследования

Исходная длинная оболочка из меди марки М1 диаметром 130 мм и толщиной стенки 5,9 мм была окружена цилиндрическим слоем бризантного взрывчатого вещества. Слой ВВ был окружен другой концентрически расположенной цилиндрической оболочкой (корпусом) из стали 20 (Fe-0,2 вес. % С) Корпус задерживал разлет продуктов взрыва и увеличивал время действия высокого давления. Инициирование взрыва осуществляли с торца ВВ с помощью кольцевой системы инициирования через промежуточное высокочувствительное бри-

зантажное ВВ. После инициирования ВВ вдоль медной оболочки распространялась скользящая детонационная волна, под действием которой происходило схождение оболочки к оси симметрии. По аналогичной схеме была нагружена оболочка из стали 20 [3]. Диаметр стальной оболочки был 118 мм, толщина стенки 5,7 мм. Некоторые различия в размерах оболочек и параметрах нагружения были обусловлены тем, что условия эксперимента эмпирически подбирали таким образом, чтобы добиться полного схождения оболочек из материалов с различными прочностными свойствами, без избытка подводимой энергии. При нагружении стальной оболочки проводилась высокоскоростная рентгеновская съемка процесса схождения, кроме того, скорость оболочки регистрировали с помощью системы электроконтактных датчиков. Таким образом, параметры нагружения стальной оболочки были известны. Регистрация процесса схождения медной оболочки не проводилась; недостающие параметры нагружения предполагалось получить из сравнения результатов двух экспериментов.

Для выявления влияния связи размера оболочки и развивающейся при схождении неустойчивости течения была нагружена медная оболочка диаметром 48 мм и толщиной стенки 4 мм. Как и в двух других опытах, путем эмпирического подбора параметров нагружения добивались полного схождения оболочки без эффектов кумуляции. В процессе эксперимента проводилась рентгеновская регистрация процесса схлопывания.

Медные оболочки были приготовлены из отожженных прутков, исходная недеформированная микроструктура состояла из зерен размером 200–300 мкм с многочисленными двойниками отжига.

Для исследования макро- и микроструктуры и измерения микротвердости были выполнены поперечные разрезы полученных при схлопывании цилиндров. Металлографические исследования выполняли на микроскопе ЕРІТУР 2, измерение микротвердости – на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н для меди и 0,98 Н для стали.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Медная оболочка большого диаметра. В результате нагружения медной оболочки диаметром 130 мм был получен цилиндр диаметром 57–58 мм.

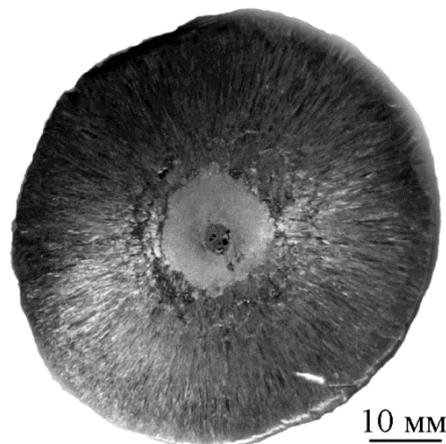


Рис. 1. Макроструктура схлопнутого цилиндра в поперечном сечении

В макроструктуре поперечного сечения (рис. 1) видны три кольцевые зоны, свидетельствующие об осесимметричном характере радиальной деформации. Наружная кольцевая зона занимает большую часть сечения, распространяясь от поверхности цилиндра до радиуса 8 мм. Картина течения в этой зоне показывает, что деформация схождения происходила строго в радиальном направлении, что обеспечивало симметричное схлопывание оболочки, заметных возмущений, и неустойчивости течения не наблюдалось. Во внутренней части этой зоны, от радиуса ~12 мм до радиуса 8 мм, видна область трещин, расположенных преимуще-

ственно в тангенциальном направлении. Следующая зона, которая выглядит светлой, распространяется от радиуса 8 мм до радиуса 2 мм, это зона рекристаллизации. Внутренняя, центральная зона имеет форму круга с радиусом 2 мм и гладкую границу с предыдущей зоной. Она содержит небольшие поры размером менее 1 мм. В этой зоне происходило плавление и последующая кристаллизация.

Исследование микроструктуры позволило установить некоторые особенности высокоскоростной деформации схождения в меди, не наблюдавшиеся в стальном цилиндре [3]. На рис. 2 представлены характерные снимки деформированной структуры в первой (наружной) зоне. Двойники разной направленности заполняют исходные зерна (кристаллиты) (рис. 2 а). Наличие большого количества двойников в структуре указывает на то, что в высокоскоростной деформации и образца имело место двойникование. Это объясняется не только высокой скоростью деформации, но и тем обстоятельством, что деформация схождения происходит в условиях сжимающих напряжений. В то же время, изгибы двойников, указанные стрелками на рис. 2 б, 2 в, свидетельствуют о том, что деформация осуществляется не только двойникованием, но и скольжением. Зерна удлиняются в радиальном направлении, анизотропия зерен достигает 10:1 и более. Хотя на макроуровне радиальная деформация является однородной, на мезоуровне она происходит неоднородно, наряду с сильно деформированными участками и зернами встречаются слабо деформированные. Неоднородность деформации проявляется также на микроуровне, в пределах одного зерна. Так, на рис. 2 б и в показаны двойники искривленной формы. Ранее возникшие прямолинейные двойники приобретают такую форму вследствие разной скорости течения в одном зерне. Разная длина стрелок на рис. 2 в показывает разную скорость течения по радиусу. По виду двойниковой структуры можно определить последовательность образования двойников.

Так, на рис. 2 г представлены двойники трех направлений. Очевидно, что более широкие протяженные двойники (1) возникли первыми, затем возникли двойники второго направления, и затем тонкие короткие двойники, расположенные между первыми и вторыми (3). Заметим, что двойникование происходит вначале под действием ударной волны и затем при высокоскоростной деформации схождения.

Важно отметить, что в обычных (квазистатических) условиях при комнатной температуре деформация двойникованием не характерна для ГЦК металлов с высокой энергией дефектов упаковки, в частности, для меди. Тем не менее, в динамических условиях такие материалы могут деформироваться двойникованием под действием ударных нагрузок при давлениях выше некоторого критического значения. Для меди это критическое давление составляет 15–20 ГПа [5]. Кроме того, в работах [6, 7] при изучении деформационных эффектов в узкой приконтактной зоне соединения, полученного методом сварки взрывом двух медных пластин, было показано, что в условиях высокоскоростной деформации двойникование в меди может происходить даже в том случае, если критическое давление не достигается. Авторы [6, 7] отмечают, что «деформационное микродвойникование происходит тогда и там, когда и где на фоне уже сформировавшейся ячеистой структуры исчерпываются возможности релаксации взрывообразно нарастающих упругих напряжений за счет развития обычных дислокационных механизмов, и природа оказывается вынужденной запускать альтернативный и более динамичный процесс пластической деформации». По-видимому, при схлопывании оболочки под действием взрыва возможности релаксации упругих напряжений за счет дислокационных механизмов также оказываются исчерпанными.

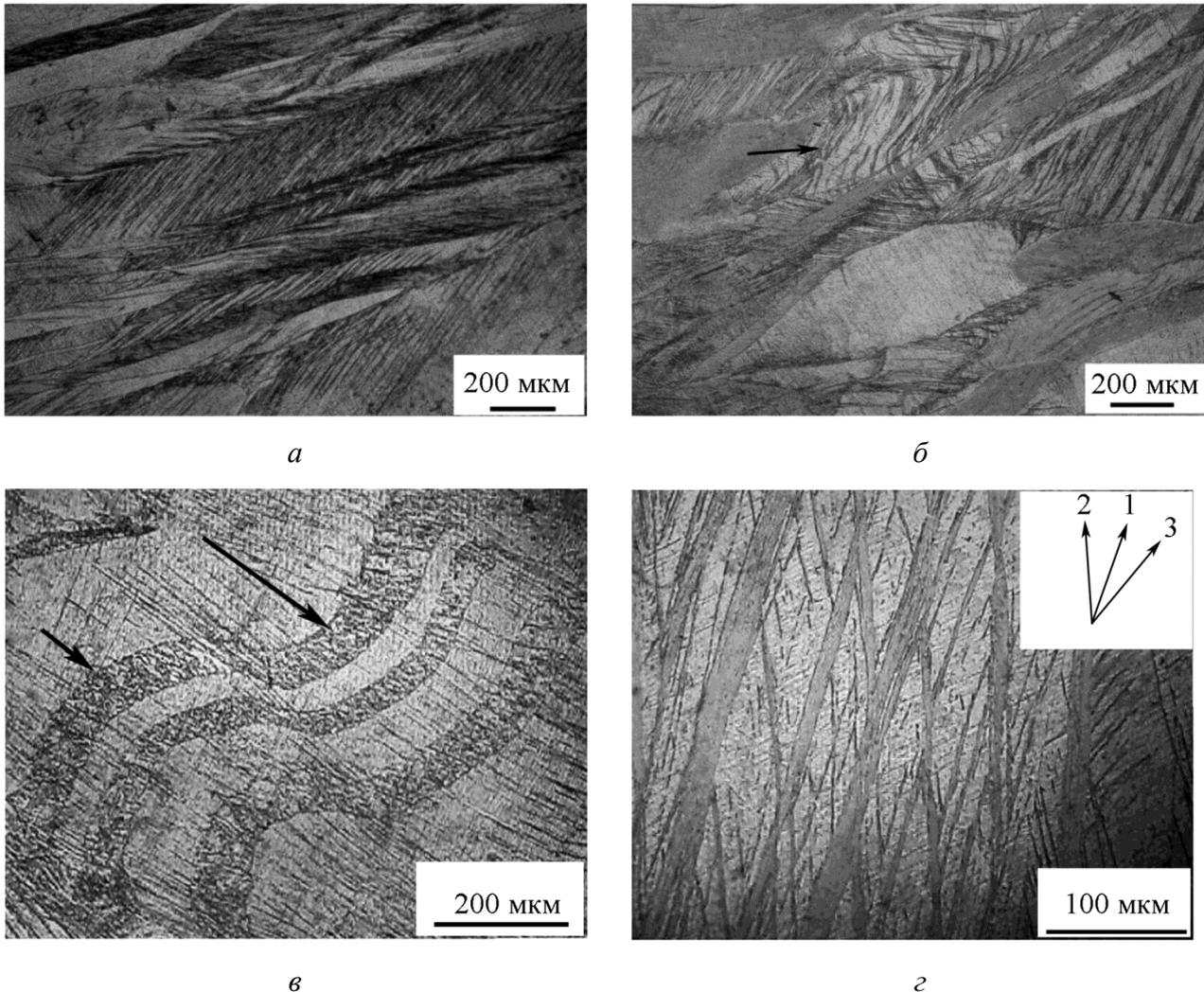


Рис. 2. Двойникование в зоне деформации. Участки с разной степенью деформации (*а*, *б*), изогнутые двойники (*в*), двойники трех направлений (*г*)

В зоне деформации наблюдается еще одна особенность структуры, связанная с наличием тангенциальных трещин. Как уже было отмечено, процесс нагружения оболочки скользящей ударной волной может быть разделен на два этапа. Первый этап состоит в действии ударной волны и длится несколько микросекунд. Второй этап начинается одновременно с первым, состоит в инерционном сжатии оболочки и длится несколько десятков микросекунд, т. е. на порядок больше [3]. На первом этапе при выходе ударной волны с остrokонечным профилем на свободную внутреннюю поверхность оболочки возникают значительные растягивающие напряжения, которые вызывают откольные явления [8]. На втором этапе при высокоскоростной деформации сжатия откольные трещины и микропоры залечиваются, но их следы сохраняются в структуре в виде участков хаотической деформации. Как будет показано ниже, многочисленные следы откольных явлений наблюдаются и в медной оболочке меньшего диаметра. На рис. 3 представлен след залеченной микротрещины в виде извилистой «пушистой линии» не полностью залеченные микропоры (указаны стрелками). Залечивание происходит с образованием тонких коротких двойников, что соответствует данным работы [9].

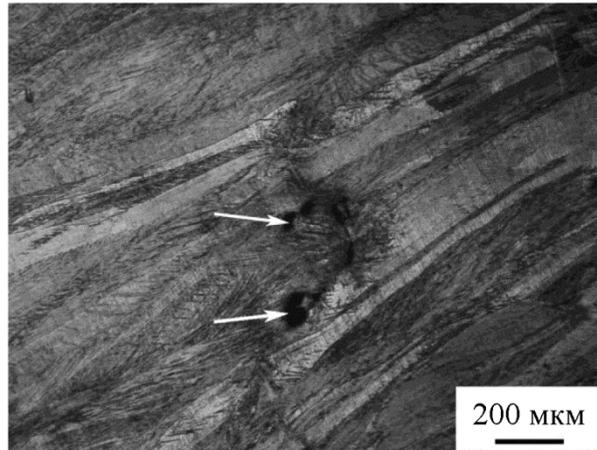


Рис. 3. Залеченная откольная микротрещина

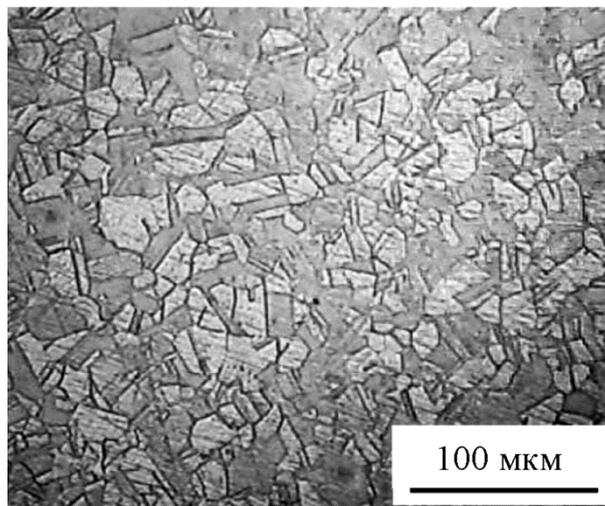


Рис. 4. Микроструктура в зоне рекристаллизации

Микроструктура во второй зоне (рис. 4) резко отличается от структуры в зоне деформации. Здесь отсутствуют признаки радиального течения, характерные для деформации схождения, хотя, несомненно, такая деформация имела место. Так как данный вид деформации сопровождается повышением температуры от поверхности к центру, то при определенной температуре нагрева включается процесс рекристаллизации и деформированная структура заменяется рекристаллизованной. Размер зерен составляет десятки микрометров, видны двойники отжига.

Структура третьей – центральной зоны – представлена на рис. 5. Структура состоит из однотипных столбчатых кристаллов. Иногда по границам кристаллов образуются протяженные трещины (рис. 5). Такая структура возникает при кристаллизации расплава, трещины имеют усадочное происхождение. Следовательно, в этой зоне медь испытала плавление и последующую кристаллизацию.

На рис. 6 (график) представлено изменение микротвердости вдоль радиуса цилиндра. В зоне деформации значение микротвердости характерно для сильно деформированной меди и составляет 1250 МПа. На границе зон деформации и рекристаллизации микротвердость резко уменьшается и становится равной 750 МПа.

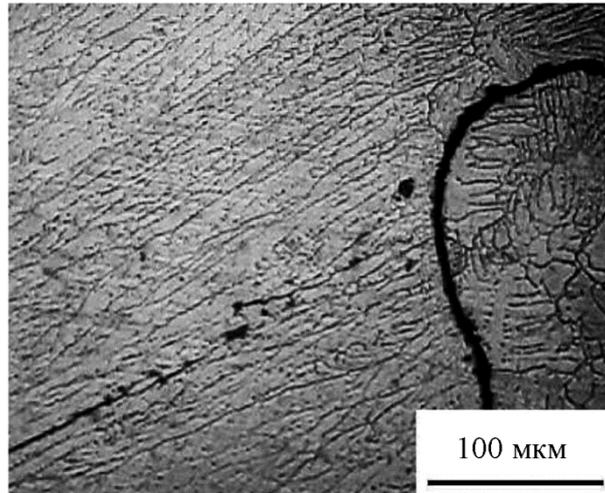


Рис. 5. Микроструктура в зоне кристаллизации

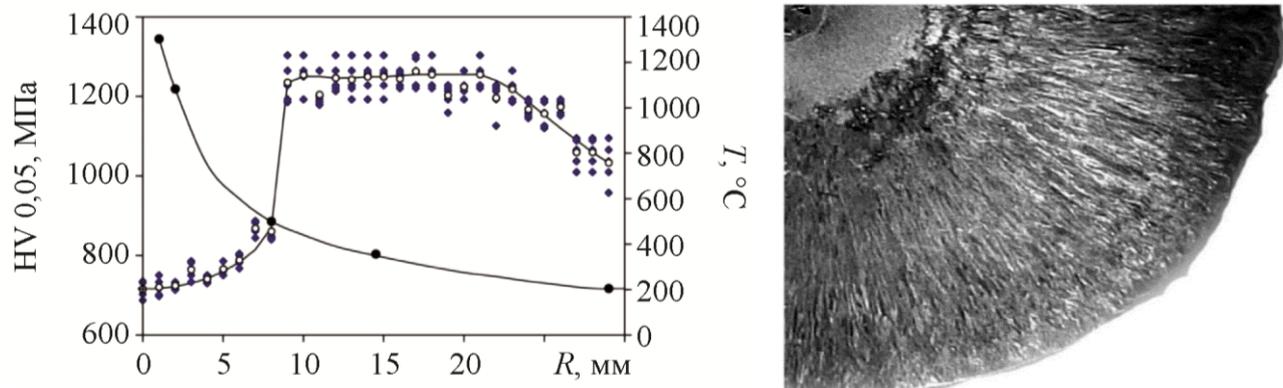


Рис. 6. Изменение макроструктуры, микротвердости и температуры вдоль радиуса в поперечном сечении схлопнутого цилиндра

Для определения степени основной, радиальной, деформации вначале найдем взаимное соответствие материальных точек, расположенных на оболочке и на схлопнутом цилиндре. Положение точки на оболочке обозначим радиусом r , на цилиндре – радиусом R . Взаимосвязь координат точек при условии центросимметричной деформации описывается соотношением

$$R^2 = r^2 - r_0^2,$$

где r_0 – внутренний радиус оболочки [3]. Степень радиальной деформации можно определить, используя взаимосвязь расположения точек на оболочке и цилиндре. Истинная радиальная деформация e вычисляется по соотношению

$$e = \ln(r/R).$$

На поверхности цилиндра $e = 0,8$; на половине радиуса – 1,4; на расстояниях 8, 2 и 1 мм от центра – 2,0; 3,4 и 4,1 соответственно. Естественно, что степень радиальной деформации сильно возрастает к центру (к оси) цилиндра.

При схлопывании оболочки высокоскоростная деформация происходит как адиабатический процесс, и практически вся энергия деформации переходит в теплоту и расходуется на нагрев материала оболочки. Как следует из наблюдения макроструктуры (рис. 1), температура на границе второй и третьей зон (на расстоянии 2 мм от центра) равна температуре

плавления меди (108 °С). Температура на границе первой и второй зон равна температуре рекристаллизации меди в данном эксперименте. Так как температура рекристаллизации зависит от многих факторов (от времени выдержки при температуре нагрева, от степени и вида деформации и др.), были выполнены специальные опыты по определению этой температуры. Из зоны деформации (с максимальным значением микротвердости) были приготовлены небольшие образцы размером в несколько миллиметров и подвергнуты кратковременному отжигу (в течение ~1 мин) при температурах в интервале 150–500 °С. Измерения микротвердости образцов показали, что в условиях этого эксперимента температура рекристаллизации равна 500 °С.

Используя полученные значения температур для двух реперных точек (температура плавления и температура рекристаллизации) на радиусе цилиндра и предполагая, что температура пропорциональна степени деформации, можно рассчитать изменение температуры вдоль радиуса. Радиальная зависимость степени деформации вычисляется непосредственно из геометрии схождения, а коэффициент пропорциональности между степенью деформации и температурой вычисляется по имеющимся реперным точкам (температуры на внешних границах зон плавления и рекристаллизации, радиусы зон известны). На рис. 6 представлена суммарная картина изменения вдоль радиуса макроструктуры, микротвердости и температуры. Отчетливо видна корреляция приведенных характеристик. Температура на расстоянии 1 мм от центра, полученная при экстраполяции, достигает 1300 °С.

Стальная оболочка. При нагружении стальной оболочки был получен сплошной цилиндр диаметром ~50 мм. Скоростная рентгеновская съемка (рис. 7) и электроконтактная регистрация процесса схождения позволили установить следующие параметры эксперимента. Время схлопывания в одном сечении было 30–35 мкс. В начальный момент времени оболочка перемещалась со скоростью ~0,8 км/с. Это значение массовой скорости соответствует давлению в ударной волне ~20 ГПа [3].

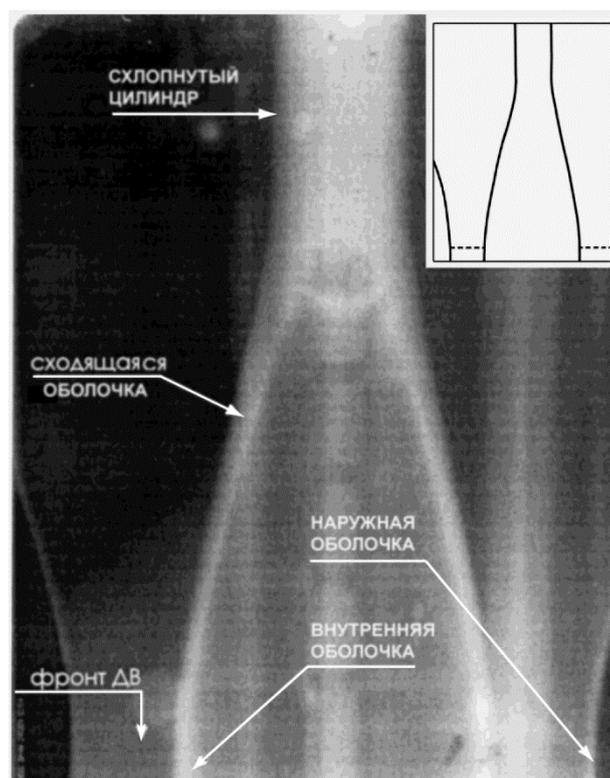


Рис. 7. Рентгеновский снимок процесса схождения оболочки и его схема

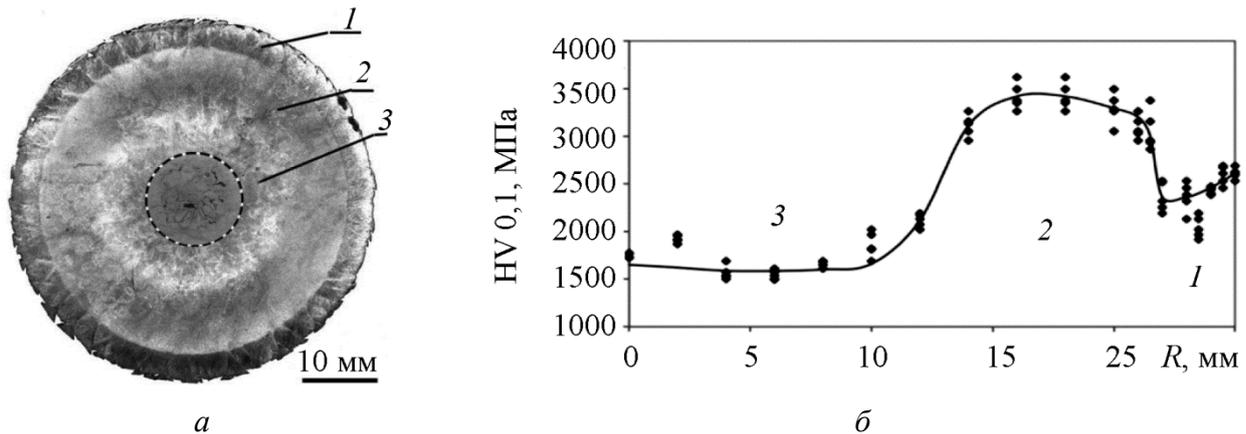


Рис. 8. Макроструктура цилиндра в поперечном сечении (а) и изменение микротвердости по его радиусу (б): 1, 2, 3 – соответствующие зоны. Штриховой линией в центральной части цилиндра обведена зона неустойчивого течения

На рис. 8 представлена макроструктура схлопнутого цилиндра в поперечном сечении и изменение микротвердости вдоль радиуса. Вид макроструктуры и ход микротвердости, также как и в медной оболочке, указывают на существование трех кольцевых зон, свидетельствующих об осесимметричном характере нагружения. Граница первой, наружной зоны и второй – резкая, и характеризуется скачкообразным изменением микротвердости. Граница второй и третьей (центральной) зоны – нерезкая, и микротвердость изменяется плавно. В центральной части третьей зоны (вблизи оси цилиндра) устойчивость движения нарушается, течение вещества перестает быть осесимметричным. Об этом свидетельствует сильная локализация деформации в этой области, носящая явно не осесимметричный характер. На рис. 8 а область потери устойчивости отмечена пунктирной линией.

Изменение микроструктуры вдоль радиуса, по зонам, обсуждалось в [3]. В исходном состоянии (до нагружения) сталь имела феррито-перлитную структуру с содержанием перлита ~20 %. В свободном феррите образовались многочисленные пластины толщиной 0,5 мкм и менее. Давление ударной волны превышало давление $\alpha \rightarrow \epsilon$ перехода (11 ГПа), образуемая ϵ -фаза превращалась при разгрузке в α -фазу. Поэтому пластины представляют собой следы цикла $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ превращений, проходящих на первом этапе нагружения (рис. 9 а, б). Границы пластин могут быть как малоугловыми, так и большеугловыми. Искривленная форма пластин обусловлена деформацией на втором этапе. В феррите перлита следов $\alpha \rightarrow \epsilon$ превращения не наблюдалось, возможно, из-за малой толщины ферритных пластин. В феррите перлита наблюдается повышенная плотность дислокаций и наноразмерные частицы выделений. Пластины цементита почти не деформируются, хотя удлиненная форма перлитных участков свидетельствует о деформации перлита.

Структура второй зоны (рис. 9 а, в, г) существенно отличается от структуры первой. При металлографическом исследовании видно (рис. 9 в), что на месте зерен исходного свободного феррита возникли новые мелкие участки, внутри которых видны дисперсные пластинки. Примеры таких участков указаны стрелками на рис. 9 в. При большом увеличении видно (рис. 9 г), что структура состоит из субмикроструктурных пластин толщиной около 200 нм, которые имеют тенденцию выстраиваться в ряды. Микротвердость в этой зоне резко возрастает (рис. 8 б) и становится равной твердости закаленной стали. Характер микроструктуры, высокая микротвердость и резкая граница первой и второй зон дают основание считать, что во второй зоне в свободном феррите на втором этапе нагружения происходило образование аустенита и последующая резкая закалка, т. е. проходил цикл $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ превращений. Превращение при нагреве вызвано совместным действием повышенной температуры и давления при деформации сжатия, а закалка – резким «сбросом» давления. В феррите пер-

лита наблюдается повышенная плотность дислокаций и наноразмерные выделения, а также появляются новые границы, что указывает на прохождение превращений. Пластины цементита изгибаются, но деформируются слабо.

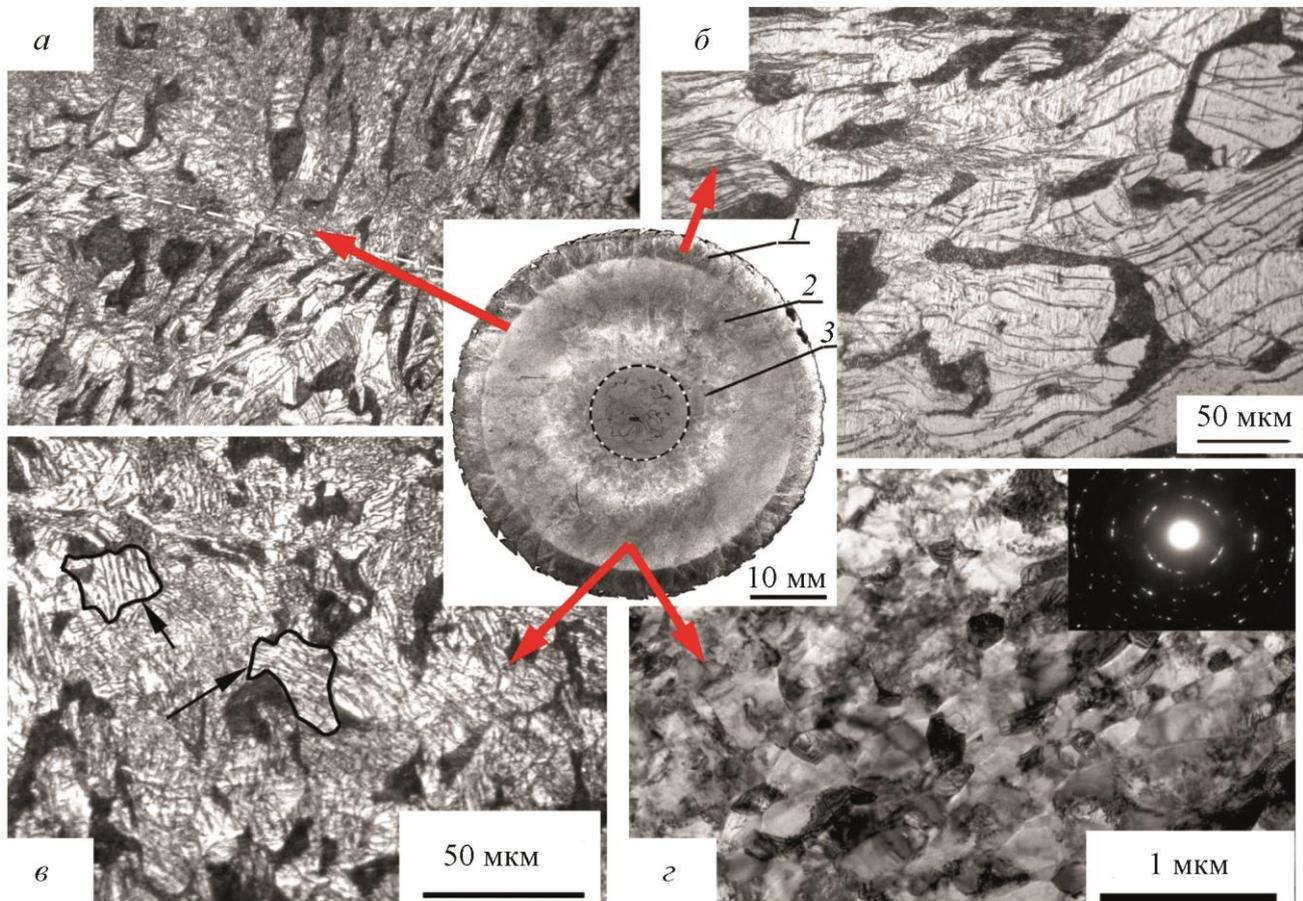


Рис. 9. Граница 1-й и 2-й зон (а) и микроструктура 1-й (б) и 2-й зоны (в, г)

В области перехода от второй к третьей зоне структура свободного феррита неоднородна. На рис. 10 а представлена структура, сходная со структурой феррита во второй зоне, но размер зерен больше и составляет 300–500 нм. Зерна содержат повышенную плотность дислокаций. На рис. 10 б показан участок полностью рекристаллизованной структуры, размер зерен около 500 нм. Микротвердость в этой области уменьшается (рис. 8 б). Пластины цементита в перлите имеют переменную толщину и неоднородный контраст (рис. 10 в), что указывает на начальные стадии растворения цементита. Феррит перлита разбивается на отдельные участки, которые, как показывает электронограмма, имеют различную ориентацию. Эти наблюдения свидетельствуют о дальнейшем повышении температуры в данных участках, расположенных ближе к оси цилиндра. На рис. 10 г показана структура на границе исходной перлитной колонии. Видны рекристаллизационные процессы в свободном феррите и феррите перлита, а также изменение состояния цементита.

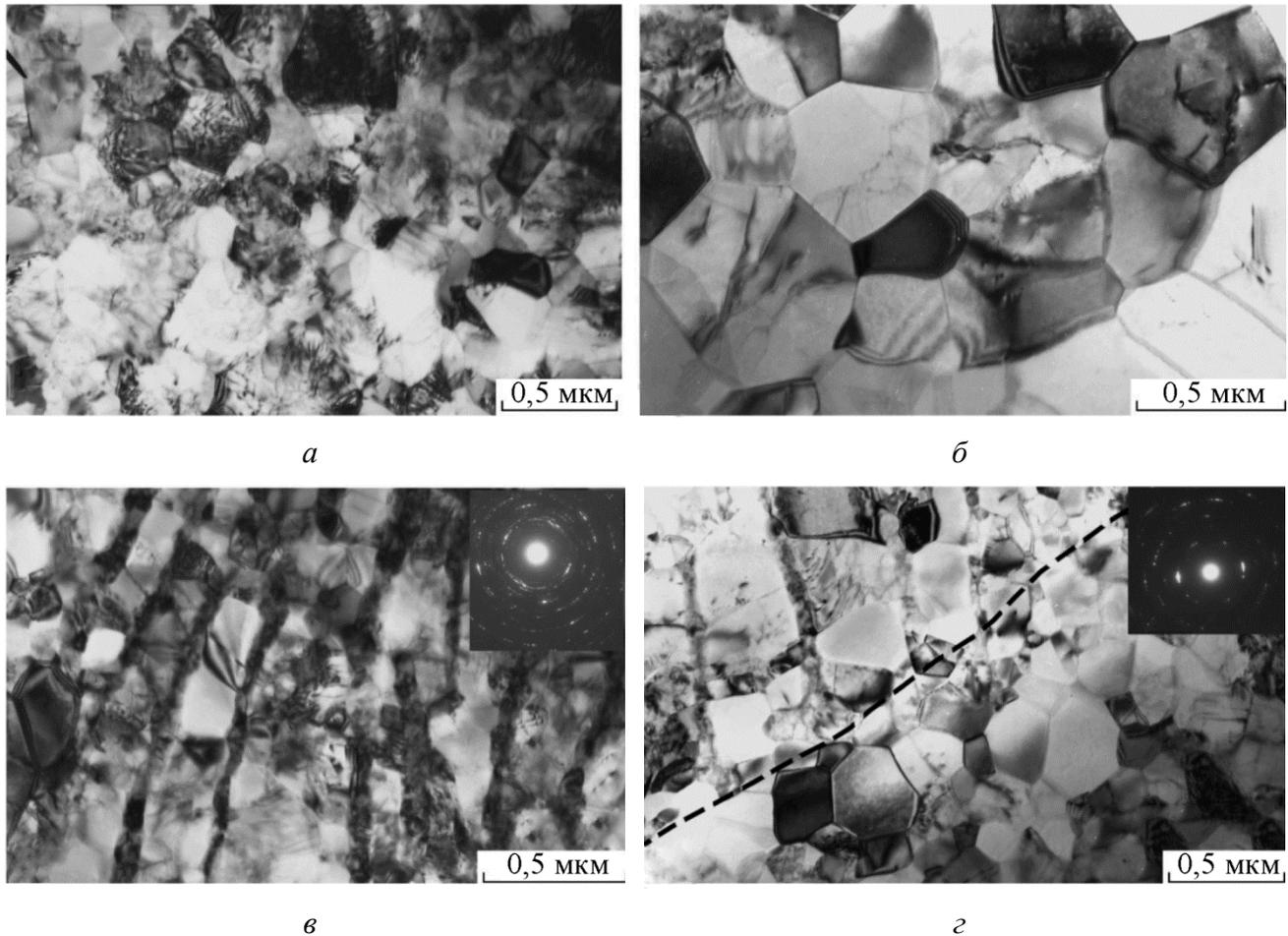


Рис. 10. Структура в области перехода от второй к третьей зоне. Субмикроструктурная структура феррита (*а*), рекристаллизованные зерна феррита (*б*), перлит (*в*) и граница феррит/перлит (*з*)

Структура третьей зоны (рис. 11) свидетельствует о продолжающемся повышении температуры. Микротвердость снижается до значений твердости стали в отожженном состоянии. При металлографическом исследовании видно (рис. 11 *а*), что в начале зоны на месте свободного феррита возникают новые мелкие зерна в результате цикла $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ превращений. Участки перлита удлиняются при деформации, но не превращаются в аустенит. По мере повышения температуры начинается превращение перлита в аустенит. На рис. 11 *б* видно, что границы перлитных участков становятся размытыми и неровными, внутри участков появляются светлые «точки». Наконец, происходит полное превращение исходной феррито-перлитной структуры в аустенит и при охлаждении на границах новых мелких зерен образуются многочисленные участки нового перлита (примеры указаны стрелками на рис. 11 *в*). При большом увеличении видно (рис. 11 *з*), что межпластиночное расстояние в новом перлите меньше, чем в исходном. В отдельных местах наблюдается сфероидизация цементита (рис. 11 *д*). Расположение частиц цементита сохраняет направленность исходных пластин. По-видимому, для растворения цементита в аустените не хватает времени пребывания при высокой температуре. Важно отметить, что в центре цилиндра отсутствуют следы плавления и последующей кристаллизации. Следовательно, температура не превышает температуру плавления стали (~ 1530 °С), но выше температуры конца аустенитизации (~ 880 °С).

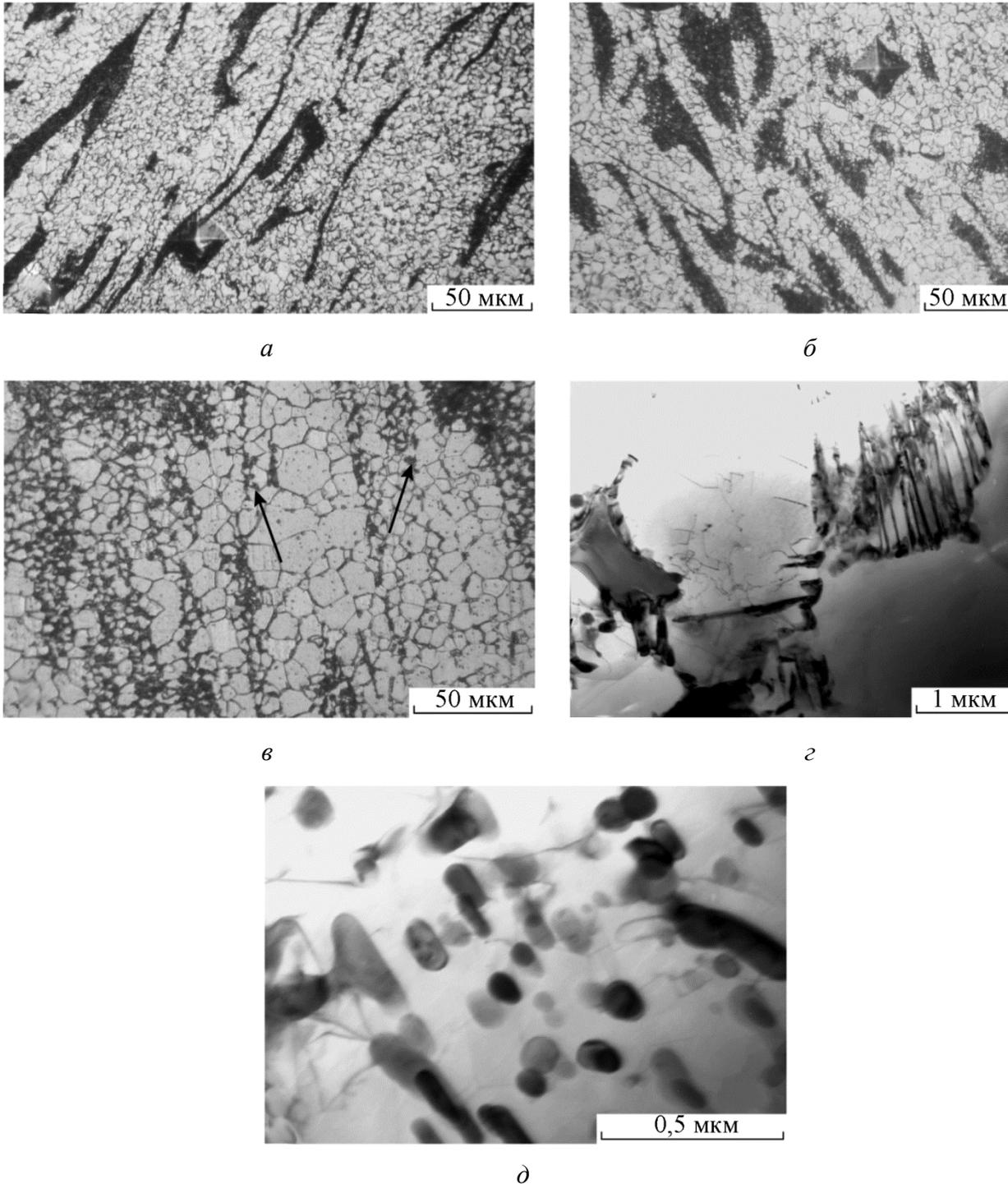


Рис. 11. Структура третьей зоны. Новые зерна в феррите, 12 мм от оси цилиндра (а), начало превращения перлита в аустенит, 10 мм от оси (б), образование нового перлита, 8 мм от оси (в, г), сфероидизация цементита (д)

Как и в случае медной оболочки, степень радиальной деформации и истинную радиальную деформацию легко определить, используя взаимосвязь расположения точек на оболочке и цилиндре.

Вид радиальной зависимости деформации представлен на рис. 12. Видно, что деформация существенно возрастает при приближении к оси цилиндра. На расстоянии ~6–8 мм

от оси цилиндра устойчивость схождения нарушается, и движение перестает быть осесимметричным (рис. 8 *a*), поэтому расчетная кривая в этой области обозначена пунктиром.

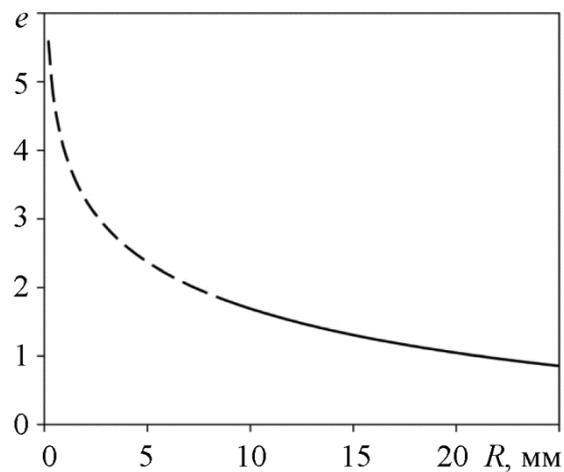


Рис. 12. Зависимость радиальной деформации от радиуса в стальной оболочке

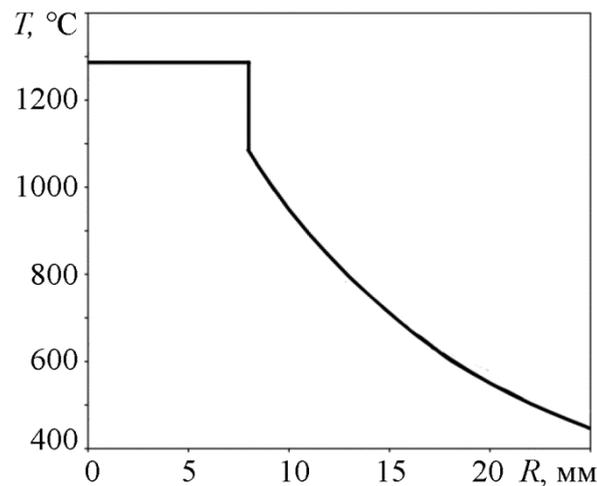


Рис. 13. Радиальная зависимость температуры в стальной оболочке

Расчет повышения температуры вследствие высокоскоростного деформирования оболочки при инерционном сжатии проводили следующим образом. Из результатов рентгеновской регистрации процесса нагружения известна массовая скорость оболочки, следовательно, известна приобретенная ей под действием ударной волны кинетическая энергия. Как уже отмечалось, эта энергия затрачивается на деформирование оболочки и практически вся переходит в теплоту. Как и в медной оболочке, температуру считали пропорциональной деформации. В области осесимметричного движения температура плавно возрастает по мере приближения к оси. Вблизи оси ($r < 8$ мм), в области неустойчивого сжатия, можно говорить лишь об усредненной температуре, соответствующей внесенной в эту область энергии. Коэффициент пропорциональности между температурой и деформацией, в отличие от медной оболочки, рассчитывали не по реперным точкам, а из условия нормировки: тепловая энергия цилиндра равна кинетической энергии оболочки, приобретенной под действием взрыва. Необходимо отметить, что наличие зоны неустойчивости вблизи оси цилиндра никак не влияет на деформацию и, следовательно, на температуру внешней осесимметричной зоны. Поэтому сначала проводится расчет температуры для идеального сжатия – так, как если бы зоны неустойчивости не существовало. Деформация и температура вблизи оси в этом случае стремятся к бесконечности, однако теп-

ловая энергия остается конечной. Далее температура в области неустойчивого движения усредняется, при этом за счет вклада расположенных на малых радиусах горячих областей возникает скачок температуры ~ 300 °С на границе зон неустойчивого и осесимметричного движения. Вид радиальной зависимости температуры в стальной оболочке приведен на рис. 13.

Оценим параметры нагружения медной оболочки, используя эталонные данные, полученные при регистрации процесса схлопывания стальной оболочки и полученные распределения температур. Сравним изменение температуры вдоль радиусов схлопнувшихся медной (рис. 6) и стальной (рис. 13) оболочек. Видно, что температуры на внешней поверхности полученных цилиндров и на произвольных относительных радиусах (например, $1/2$ или $1/3$ радиуса цилиндра) различаются приблизительно вдвое. Следовательно, также соотносятся удельные тепловые энергии медного и стального цилиндров. Так как тепловая энергия цилиндра равна приобретенной под действием взрыва кинетической энергии оболочки с учетом различия удельных теплоемкостей меди и стали (385 и 460 Дж/кг К) и плотностей (8900 и 7800 кг/м³), соответственно удельная кинетическая энергия и массовая скорость медной оболочки были меньше приблизительно в $2,4$ и $1,6$ раза соответственно. Так как массовая скорость стальной оболочки была $0,8$ км/с, скорость медной оболочки составляла $\sim 0,5$ км/с. Соответствующее этой скорости давление в ударной волне (с учетом эффекта удвоения массовой скорости при выходе ударной волны на свободную поверхность), по данным [10], равняется 10 ГПа.

Неустойчивость. Как было отмечено выше, в структуре медной оболочки большого диаметра заметных эффектов неустойчивости радиального течения не наблюдалось. В стальной оболочке имела место потеря устойчивости вблизи оси в зоне радиусом менее 8 мм. Эта неустойчивость развивалась на внутренней поверхности оболочки. Помимо этого, в наружной зоне толщиной цилиндра ~ 4 мм обнаружены эффекты локализованной деформации. Е.И. Забабахин отмечал [1], что «при схождении толстой сферической оболочки вблизи поверхности происходят сильные сдвиговые деформации». Локализация деформации происходит путем периодических сдвигов под углами около 60 градусов к цилиндрической поверхности. Сдвиги приводят к возникновению в поверхностном слое участков в виде равнобедренных треугольников (рис. 14 а и б). На боковой поверхности цилиндра образуются трехгранные призмы, создающие ребристую поверхность (рис. 14 в). Локализованная сдвиговая деформация выявляется в микроструктуре по сильному удлинению перлитных участков, которые выглядят тонкими черными линиями (рис. 14 б). Возникшие треугольники свидетельствуют об отклонении течения материала вблизи внешней поверхности от «идеального» радиального.

Сравним наблюдающиеся картины течений в оболочках большого диаметра с течениями в медной оболочке меньшего диаметра. На рис. 15 приведен рентгеновский снимок сходящейся оболочки диаметром 48 мм. По результатам рентгеновской регистрации массовая скорость схождения оболочки составляет $0,5$ км/с, т. е. такая же, как у медной оболочки большого диаметра. По расстоянию, пройденному средней линией оболочки при схлопывании, и скорости схождения находим среднее время схождения. Оно составляет 30 мкс, что практически совпадает с измеренным временем схождения стальной оболочки.

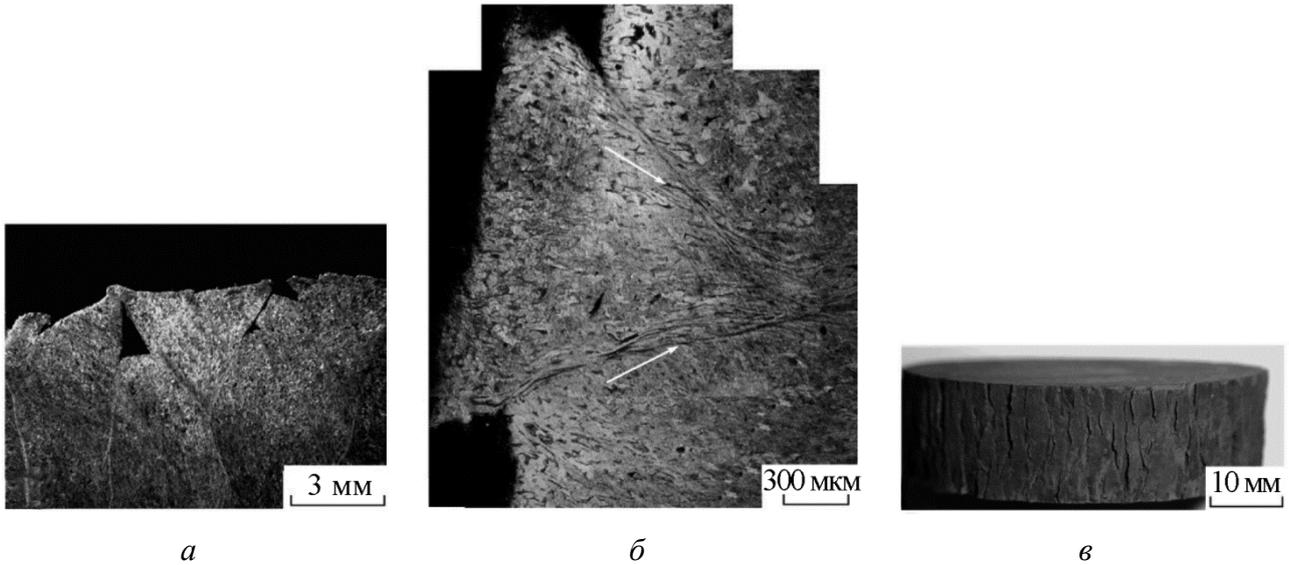


Рис. 14. Локализованная деформация в поверхностном слое стальной оболочки. Макроструктура (а) и микроструктура (б) в поперечном сечении и поверхность цилиндра (в). Стрелками указаны полосы локализованного сдвига

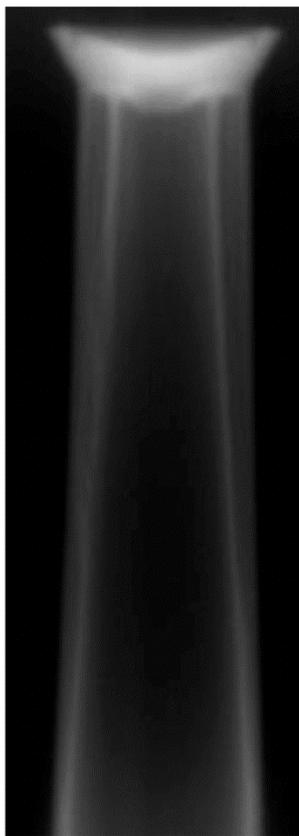


Рис. 15. Схождение медной оболочки внутренним диаметром 40 мм. Рентгеновская регистрация

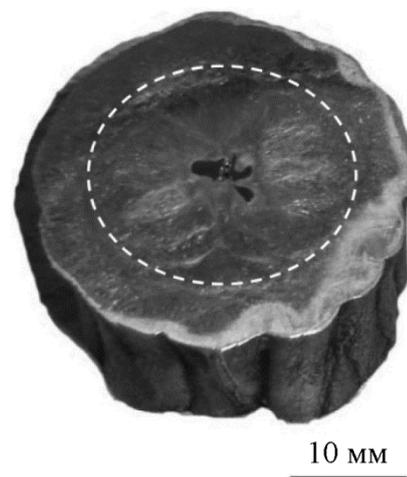


Рис. 16. Макроструктура поперечного сечения схлопнутой оболочки внутренним диаметром 40 мм

Макроструктура цилиндра, полученного при схлопывании оболочки, представлена на рис. 16. В структуре можно выделить две характерные области (разделены пунктирной линией), течение в которых различается. Во внутренней зоне образовалась симметричная фигура в виде цветка, состоящая из чередующихся удлиненных участков с большой степе-

нию деформации и участков, деформированных слабее. Характерная микроструктура в этих участках представлена на рис. 17. В сильно деформированных участках – «лепестках» цветка, (рис. 17 *а*) видны следы течения преимущественно ламинарного характера, в слабо деформированных участках (промежутках между «лепестками»), (рис. 17 *б*) видны удлиненные в радиальном направлении зерна с многочисленными двойниками. То есть в отличие от стальной оболочки (рис. 8 *а*), течение в зоне неустойчивости в центральной части образца не было хаотическим турбулентным, а носило закономерный характер. Другое отличие состоит в том, что центральная область неосесимметричного течения занимает более четверти объема полученного при схлопывании цилиндра.

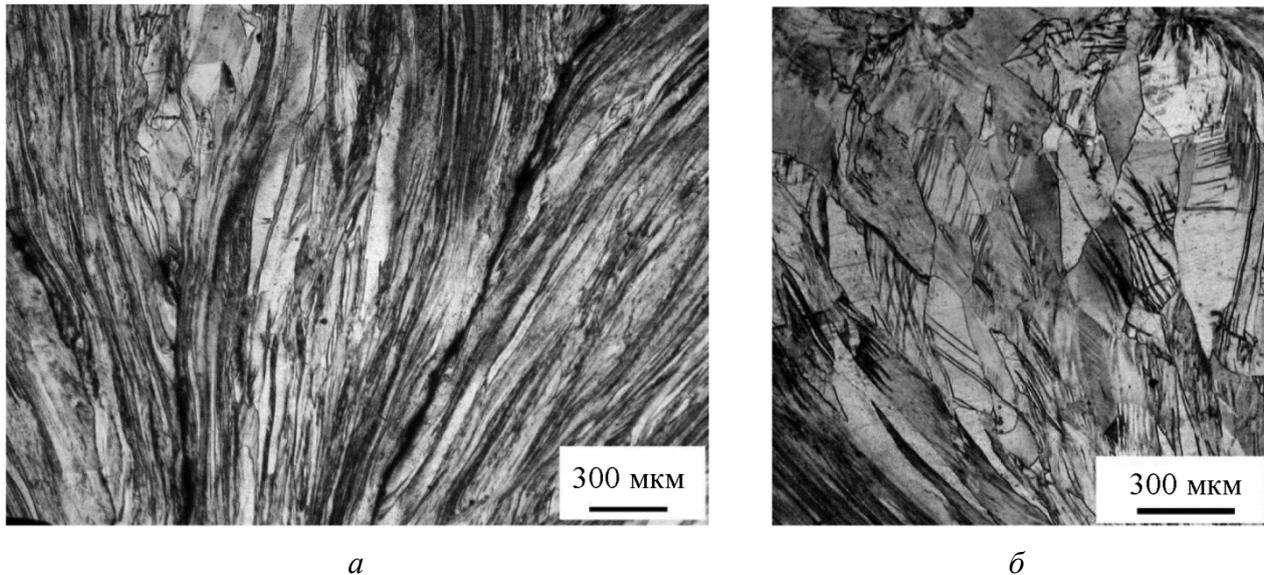


Рис. 17. Микроструктура в участках с сильной локализованной деформацией (*а*) и между ними (*б*) в центральной части оболочки

Деформация во внешней зоне оболочки также не являлась строго осесимметричной. Поверхность полученного при схлопывании цилиндра представляет собой чередующиеся выпуклые волны и впадины (рис. 16). На поверхности насчитывается 9–14 таких волн. Как и в стальном образце, неустойчивость радиальной деформации во внешних слоях данной оболочки, по-видимому, обусловлена сдвиговыми напряжениями, возникающими при сжатии. Под действием этих напряжений происходит локализация деформации в виде полос, исходящих из впадин и отклоненных от радиального направления на углы $\sim 30^\circ$. Однако если в стальном цилиндре вдоль полос сдвига происходило разрушение с последующим выдавливанием приведенных на рис. 14 треугольных призм, то в медном образце такого эффекта не наблюдалось. Как видно на рис. 16, полосы в меди гораздо более широкие, вследствие чего локализация деформации оказывается существенно меньше. Вместо выдавливания треугольных участков имеют место плавные изгибы, приводящие к формированию округлых выступов на поверхности оболочки.

В промежуточной области, разделяющей внутреннюю и внешнюю части схлопнутой оболочки (зона вблизи пунктирной линии на рис. 16), расположены многочисленные залеченные поры и трещины, радиальный характер деформации нарушается возникновением разнообразных структур залечивания. Деформированная структура крайне неоднородна и выглядит хаотической. Возникновение этой неоднородности, также, как и возникновение тангенциальных трещин в медной оболочке большего диаметра (рис. 1, 3), по-видимому, обусловлено залечиванием повреждений, связанных с откольными явлениями при выходе ударной волны на внутреннюю поверхность оболочки.

Отметим, что число выступов на поверхности медной оболочки малого диаметра колеблется в пределах от 9 до 14. Столько же выступов при схождении медных оболочек приведено в монографии В.А. Огородникова [4]. Объяснение количества выступов отсутствует, приведенные в [4] расчеты не дали согласия с экспериментом.

4. Заключение

Таким образом, сравнительное исследование структуры трех сошедшихся оболочек позволило установить следующие закономерности процесса схождения.

1. Во всех оболочках наблюдается радиальное изменение структуры и микротвердости, связанное с повышением степени деформации и температуры по мере приближения к оси схождения. В структуре поперечных сечений цилиндров, полученных из медной и стальной оболочек большого диаметра, обнаружено три кольцевые зоны. В меди это зоны деформации, рекристаллизации и плавления; в стали наличие трех зон обусловлено не только деформацией, но и $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ циклами превращений. В медной оболочке малого диаметра радиальное изменение микроструктуры связано с локализацией деформации, поразному протекающей на различных радиусах.

2. Схождение оболочек большого диаметра в целом более устойчиво. В медной оболочке заметных эффектов, связанных с неустойчивостью, не наблюдается; в стальной оболочке присутствуют следы неустойчивого хаотического радиального течения вблизи оси (на радиусах менее 7 мм) и закономерная локализованная деформация сдвигового характера вблизи поверхности. Схождение медной оболочки малого диаметра менее устойчиво, закономерная локализованная деформация имеет место на всех радиусах, однако вид течений изменяется по мере приближения к оси фокусировки. Локализация вблизи поверхности, также как в стальном цилиндре, обусловлена сдвиговыми напряжениями, но значительная ширина полос сдвига и наличие изгибающей составляющей деформации приводит к другой (волнообразной) форме наблюдаемых на поверхности возмущений. Таким образом, неустойчивость схождения зависит как от свойств материала, так и от диаметра оболочки. Важно подчеркнуть, что в относительном масштабе (отношение толщины стенки к диаметру оболочки) рассмотренные оболочки большого диаметра являются более тонкостенными, чем оболочка меньшего диаметра. То есть, если бы устойчивость схождения определялась безразмерным отношением толщины стенки к диаметру оболочки, схождение малой оболочки должно было быть не менее, а более устойчивым. В итоге полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что устойчивость схождения зависит не от относительных, а от абсолютных размеров оболочки.

3. Откольные явления, связанные с выходом ударной волны на свободную внутреннюю поверхность оболочки, проявляются в микроструктуре полученных медных цилиндров в виде тангенциальных трещин и следов залечивания, но не проявляются в структуре стального цилиндра. Поскольку откол происходит тогда, когда растягивающие напряжения, возникающие при выходе ударной волны остrokонечного профиля на свободную поверхность, превышают динамический предел прочности материала [8], отсутствие следов откольных повреждений в стальном цилиндре можно объяснить более высокой прочностью стали по сравнению с медью. Иными словами, развиваемые в рассматриваемых экспериментах растягивающие напряжения превышают откольную прочность меди, но не превышают откольную прочность стали.

4. Результаты исследования показали, что сопоставление результатов экспериментов по схлопыванию оболочек из различных материалов позволяет частично воссоздать условия нагружения, не регистрировавшиеся непосредственно в ходе эксперимента, в частности, вычислить массовую скорость оболочки и давление во фронте ударной волны.

Благодарность

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

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект 18-10-2-39).

Литература

1. Забабахин Е. И., Забабахин И. Е. Явления неограниченной кумуляции. – М. : Наука, 1988. – 172 с.
2. Иванов А. Г., Огородников В. А., Тюнькин Е. С. Поведение оболочек под действием импульсной нагрузки. Малые возмущения // Журн. прикл. механики и техн. физики. – 1992. – № 6. – С. 112–115.
3. Deformation- and temperature-related processes that occur upon the collapse of a thick cylindrical shell made of steel 20 / V. I. Zeldovich, N. Yu. Frolova, A. E. Kheifets, S. M. Dolgikh, K. V. Gaan, E. V. Shorokhov // Physics of Metals and Metallography. – 2015. – Vol. 116. – P. 285–292. – DOI: 10.7868/S001532301503016X.
4. Огородников В. А. Вязкость и ее роль в динамических процессах. – Саров : ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ», 2012. – 239 с.
5. Ударные волны и явления высокоскоростной деформации металлов / под ред. М. А. Мейерса, Л. Е. Мурра. – М. : Metallurgiya, 1984. – 512 с.
6. Rybin V. V., Ushanova E. A. Features of twinning under high-speed loading conditions during explosion welding // Letters on Materials. – 2013. – Vol. 3(2). – P. 145–149. – DOI: 10.22226/2410-3535-2013-2-145-149.
7. Рыбин В. В., Ушанова Э. А., Золоторевский Н. Особенности строения разориентированных структур в бислойной пластине медь–медь, полученной сваркой взрывом // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, вып. 9. – С. 63–72.
8. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических течений. – М. : Физматгиз, 1963. – 632 с.
9. Метод исследования особенностей высокоскоростного деформирования металлов на микро- и мезомасштабных уровнях / В. С. Глазков, О. Н. Игнатова, А. Н. Малышев и др. // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т. 13, вып. 3. – С. 61–68.
10. Shock Wave Data Base (База данных института теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН, г. Москва, Россия). – URL: <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>



Received: 02.05.2018
Revised: 27.06.2018
Accepted: 31.08.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.038-056

FINITE ELEMENT MODELING AND ANALYSIS OF THE EFFECTIVE PROPERTIES OF INHOMOGENEOUSLY POLARIZED POROUS PIEZOCERAMIC MATERIAL WITH PARTIAL METALLIZATION OF PORE SURFACES

A. V. Nasedkin*, A. A. Nasedkina, and A. N. Rybyanets

Southern Federal University, 105/42 Bolshaya Sadovaya St., Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: nasedkin@math.sfedu.ru
Address for correspondence: ul. Miltchakova, 8a, Rostov-on-Don, 344090, Russian Federation
Tel.: +7 863 297 52 82

The paper considers computational homogenization problems for porous piezoceramic materials with partially metallized pore surfaces. The investigation is based on a complex approach including the effective moduli method, modeling of representative volumes with closed random porosity and metallized pore surfaces, finite element solution of a set of static piezoelectric problems with special boundary conditions and postprocessing of the computation results. Static problems of the piezoelectricity theory for an inhomogeneous representative volume are solved numerically with the help of the ANSYS finite element package. It is assumed that the thickness of the metal layer at the boundaries of the pores is infinitesimally small; therefore, the pore metallization is taken into account only by the electric boundary conditions of equipotentiality on the pore boundaries. Following the previous research, here we simulate the nonuniform polarization field around the pores. The porosity dependences of the effective moduli are analyzed for homogeneous and inhomogeneous polarization fields. The computation results have shown that microporous piezoceramics with metallized pore surfaces has a range of extreme properties promising for practical use.

Keywords: piezoelectricity, porous piezoceramics, microstructure, metallized micropore, effective module, representative volume, finite element method.

Acknowledgements

This research was supported by grant 16-58-48009 from the Russian Foundation for Basic Research and by grant 9.5070.2017/6.7 of the Russian Ministry of Education and Sciences for the first author.

References

1. Mercadelli E., Sanson A., Galassi C. Porous piezoelectric ceramics. In: *Piezoelectric Ceramics*, ed. E. Suaste-Gomez. InTechOpen, 2010, pp. 111–128. DOI: 10.5772/9942.
2. Ringgaard E., Lautzenhiser F., Bierregaard L.M., Zawada T., Molz E. Development of porous piezoceramics for medical and sensor applications. *Materials*, 2015, vol. 8, no. 12, pp. 8877–8889. DOI: 10.3390/ma8125498.
3. Rybyanets A.N. Porous piezoceramics: theory, technology, and properties. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 2011, vol. 58, pp. 1492–1507. DOI: 10.1109/TUFFC.2011.1968.
4. Topolov V.Yu., Bowen C.R. *Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics*. Springer, London, 2009, 202 p. DOI: 10.1007/978-1-84882-000-5.
5. Liu W., Liu W., Wang Y., Xue C., Wang J., Yang J. Piezoelectric and mechanical properties of CaO reinforced porous PZT ceramics with one-dimensional pore channels. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 2063–2068. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.181.

6. Wang J., Nie H., Lan C., Wang G., Dong X., Chen X., Cao F., He H. Microstructure, electrical and mechanical properties of MgO nanoparticles–reinforced porous PZT 95/5 ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. 3915–3919. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.238.
7. Xiang P.-H., Dong X.-L., Chen H., Zhang Z., Guo J.-K. Mechanical and electrical properties of small amount of oxides reinforced PZT ceramics. *Ceramics International*, 2003, vol. 29, pp. 499–503. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00193-1.
8. Rybyanets A.N., Naumenko A.A. Nanoparticles transport in ceramic matrixes: a novel approach for ceramic matrix composites fabrication. *Journal of Modern Physics*, 2013, vol. 4, no. 8, pp. 1041–1049. DOI: 10.4236/jmp.2013.48140.
9. *OST 11 0444-87 (IUS 3-88)*. Piezoceramic Materials. Specifications, 1988, 142 p.
10. *IEEE Standard on piezoelectricity*. ANSI/IEEE Std. 176–1987, New York, IEEE, 1987, 66 p.
11. Bowen C.R., Perry A., Lewis A.C.F., Kara H. Processing and properties of porous piezoelectric materials with high hydrostatic figures of merit. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 24, pp. 541–545. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00194-8.
12. Li J.F., Takagi K., Ono, M., Pan W., Watanabe R., Almajid A., Taya M. Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity–graded piezoelectric actuators. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, vol. 86, pp. 1094–1098. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03430.x.
13. Liu W., Du L., Wang Y., Yang J., Xu H. Effects of foam composition on the microstructure and piezoelectric properties of macroporous PZT ceramics from ultrastable particle–stabilized foams. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. 8781–8787. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.04.065.
14. Yang A.K., Wang C.A., Guo R., Huang Y. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics fabricated by different methods. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, pp. 1984–1990. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03684.x.
15. Getman I., Lopatin S. Theoretical and experimental investigation of the porous PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 1996, vol. 186, pp. 301–304. DOI: 10.1080/00150199608218088.
16. Hikita K., Yamada K., Nishioka M., Ono M. Piezoelectric properties of the porous PZT and the porous PZT composite with silicone rubber. *Ferroelectrics*, 1983, vol. 49, pp. 265–272. DOI: 10.1080/00150198308244698.
17. Bowen C.R., Kara H. Pore anisotropy in 3–3 piezoelectric composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, vol. 75, pp. 45–49. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00028-7.
18. Dunn H., Taya M. Micromechanics predictions of the effective electroelastic moduli of piezoelectric composites. *Int. J. Solids Struct.*, 1993, vol. 30, pp. 161–175. DOI: 10.1016/0020-7683(93)90058-F.
19. Iyer S., Alkhader M., Venkatesh T.A. On the relationships between cellular structure, deformation modes and electromechanical properties of piezoelectric cellular solids. *Int. J. Solids Struct.*, 2016, vol. 80, pp. 73–83. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2015.10.024.
20. Iyer S., Venkatesh T.A. Electromechanical response of (3–0, 3–1) particulate, fibrous, and porous piezoelectric composites with anisotropic constituents: A model based on the homogenization method. *Int. J. Solids Struct.*, 2014, vol. 51, pp. 1221–1234. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2013.12.008.
21. Lewis R.W.C., Dent A.C.E., Stevens R., Bowen C.R. Microstructural modelling of the polarization and properties of porous ferroelectrics. *Smart Mater. Struct.*, 2011, vol. 20, pp. 085002. DOI: 10.1088/0964-1726/20/8/085002.
22. Martinez-Ayuso G., Friswell M.I., Adhikari S., Khodaparast H.H., Berger H. Homogenization of porous piezoelectric materials. *Int. J. Solids Struct.*, 2017, vol. 113–114, pp. 218–229. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2017.03.003.
23. Nasedkin A.V., Shevtsova M.S. Simulation of effective moduli for various types of porous piezoceramic materials. *Vestnik DGTU*, 2013, nos. 3–4 (72–73), pp. 16–26. (In Russian).
24. Nasedkin A.V., Shevtsova M.S. Multiscale computer simulation of piezoelectric devices with elements from porous piezoceramics. In: *Physics and mechanics of new materials and their applications*, eds. I.A. Parinov and S.-H. Chang, New York, Nova Science Publishers, 2013, ch. 16, pp. 185–202.

25. Nguyen B.V., Challagulla K.S., Venkatesh T.A., Hadjiloizi D.A., Georgiades A.V. Effects of porosity distribution and porosity volume fraction on the electromechanical properties of 3–3 piezoelectric foams. *Smart Mater. Struct.*, 2016, vol. 25, pp. 125028. DOI: 10.1088/0964-1726/25/12/125028.
26. Pankov A.A. *Statisticheskaya mekhanika piezokompozitov* [Statistical Mechanics of Piezocomposites]. Perm, Izd-vo Permskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta Publ., 2009, 480 p. (In Russian).
27. Perry A., Bowen C.R., Mahon S.W. Finite element modelling of 3–3 piezocomposites. *Scripta Materialia*, 1999, vol. 41, no. 9, pp. 1001–1007. DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00249-3.
28. Sokolkin Yu.V., Pankov A.A. *Elektrouprugost piezokompozitov s neregulyarnymi strukturami* [Electroelasticity of Piezocomposites with Irregular Structures]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2003, 176 p. (In Russian).
29. Khoroshun L.P., Maslov B.P., Leshchenko P.V. *Prognozirovaniye effektivnykh svoystv piezoaktivnykh kompozitnykh materialov* [Prediction of the Effective Properties of Piezoelectric Composite Materials]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1989, 347 p. (In Russian).
30. Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Rybyanets A.N. Finite element analysis of effective properties of microporous piezoceramics with partial metallization of pore surfaces, taken into account the boundary conditions of free electrodes. *Fundamentalnye Problemy Radioelektronnogo Priborostroeniya*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 336–339. (In Russian).
31. Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Rybyanets A.N. Models of microporous piezoelectric composites produced by the method of transport of metal-containing microparticles. In: *Sovremennye problemy mekhaniki sploshnoy sredy: Proc. XVIII Int. Conf.*, Rostov-on-Don, 7–10 November, 2016, vol. 2, Rostov-on-Don, Izd-vo YuFU Publ, 2016, pp. 122–126. (In Russian).
32. Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Rybyanets A.N. Numerical study of the effect of pore surface metallization rigidity on the properties of microporous piezoceramics obtained by the metal-containing particle transport method. *Fundamentalnye Problemy Radioelektronnogo Priborostroeniya*, 2016, vol. 16, no 2, pp. 58–61. (In Russian).
33. Nasedkin A.V. Models and finite element approximations for interacting nanosized piezoelectric bodies and acoustic medium. In: *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1798, pp. 020181-1–7. DOI: 10.1063/1.4975643.
34. Nasedkin A., Nasedkina A., Rybyanets A. Finite element simulation of effective properties of microporous piezoceramic material with metallized pore surfaces. *Ferroelectrics*, 2017, vol. 508, pp. 100–107. DOI: 10.1080/00150193.2017.1289569.
35. Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Rybyanets A.N. Mathematical modeling and computer design of piezoceramic materials with random arrangement of micropores and metallized pore surfaces. In: *Proceedings of the 2016 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and their Applications”*, eds. I.A. Parinov, S.-H. Chang, M.A. Jani. New York, Nova Science Publishers, 2017, ch. 54, pp. 385–392.
36. Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Rybyanets A.N. Modeling and computer design of piezoceramic materials with stochastic microporous structure and local alloying pore surfaces. In: *Poromechanics VI: Proceedings of the Sixth Biot Conference on Poromechanics*, July 9–13, 2017, Paris, France, eds. M. Vandamme, P. Dangla, J.-M. Pereiram, S. Ghabezloo. Publ. ASCE, Reston, Virginia, USA, 2017, pp. 724–731. DOI: 10.1061/9780784480779.089.
37. Nan C.W., Weng G.J. Influence of polarization orientation on the effective properties of piezoelectric composites. *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, no. 1, pp. 416–423. DOI: 10.1063/1.373675.
38. Lekhnitskii S.G. *Theory of Elasticity of an Anisotropic Elastic Body*, San Francisco, CA, Holden-Day, 1963, 404 p.
39. Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Rajagopal A. Analysis of cymbal transducer from porous piezoceramics PZT-4 with various material properties based on ANSYS. In: *Advanced Materials: Proceedings of the International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”*, PHENMA 2017, Springer Proceedings in Physics, vol. 207, eds.

- I.A. Parinov, S.-H. Chang, V.K. Gupta. Heidelberg, New York, Dordrecht, London, Springer Cham, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-78919-4_42.
40. Wang K.F., Wang B.L., Kitamura T. A review on the application of modified continuum models in modeling and simulation of nanostructures. *Acta Mech. Sin.*, 2016, vol. 32, no. 1, pp. 83–100. DOI: 10.1007/s10409–015–0508–4.

Подана в журнал: 02.05.2018

УДК 539.3

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.038-056

КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ НЕОДНОРОДНО ПОЛЯРИЗОВАННОГО ПОРИСТОГО ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ЧАСТИЧНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОР

А. В. Наседкин*, А. А. Наседкина, А. Н. Рыбьянец

*Южный федеральный университет,
ул. Б. Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, Российская Федерация*

* Ответственный автор. Электронная почта: nasedkin@math.sfedu.ru
Адрес для переписки: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 8а, Российская Федерация
Тел.: +7 (863) 297-52-82

В работе рассмотрены задачи гомогенизации для пористого пьезокерамического материала с частично металлизированными поверхностями пор. Предполагается, что толщина слоя металла на границах пор пренебрежимо мала, и эффект металлизации заключается только в задании граничных условий для эквипотенциальных поверхностей. В развитие проведенных ранее исследований здесь учитывается неоднородность поляризации пьезокерамики. Для решения задач гомогенизации использован метод эффективных модулей, метод конечных элементов и конструкции представительных объемов с закрытой случайной пористостью. Проведен анализ зависимостей эффективных модулей от пористости для однородного и неоднородного полей поляризации.

Ключевые слова: пьезоэлектричество, пористая пьезокерамика, микроструктура, металлизированная микропора, эффективный модуль, представительный объем, метод конечных элементов

1. Введение

В последние годы активно разрабатываются пьезокерамические композиционные материалы и, в частности, пористые пьезокерамические материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками [1–4]. Пористые композитные материалы отличаются меньшей плотностью и акустический импеданс по сравнению с аналогичными сплошными материалами. Эти свойства обеспечивают преимущества пористых материалов для ряда приложений, например в элементах гидроакустических излучателей. Однако главным недостатком пористых материалов является их меньшая прочность, что ограничивает их применение при больших механических нагрузках. Направленное изменение физико-механических свойств может быть проведено еще на этапе создания пористых материалов [5–8], например, методами локального легирования пор микро- или наночастицами различных веществ. Так, описанная в [8] технология основана на методе транспортировки наночастиц веществ в керамические матрицы. В результате применения данного метода можно получать пористые пьезокерамические материалы, внутри которых на границах керамической матрицы с порами осажены микро- или наночастицы из металла или полимера.

Следует отметить, что исследования эффективных свойств пьезоэлектрических композиционных материалов имеют ряд особенностей по сравнению, например, с исследованиями упругих композитов. Так, пьезоэлектрические материалы обязательно должны быть анизотропными материалами, поскольку, как известно, в силу принципа Пьера Кюри, пьезоэффект не может существовать в материалах с центром симметрии. Кроме того, в силу наличия

связанности механических и электрических полей, эти материалы характеризуются достаточно большим числом констант. Например, наиболее часто используемые на практике пьезокерамические материалы имеют пять различных модулей жесткости, три пьезомодуля и два коэффициента диэлектрических проницаемостей. Соответственно при решении задач гомогенизации пьезоэлектрических композитных материалов нужно определять такое же число их эффективных модулей (или большее при наличии дополнительной геометрической анизотропии). При использовании экспериментальных методов следует учитывать, что по измеряемым характеристикам можно вычислить материальные модули пьезоэлектрического тела только приближенно, причем часто с достаточно большой погрешностью. Так, для обычной плотной пьезокерамики имеются стандарты определения материальных констант [9, 10], базирующиеся на наборах экспериментов с каноническими образцами, для которых математические модели соответствующих процессов описываются простыми, зачастую, одномерными, уравнениями. Понятно, что такие модели являются приближенными, причем их применимость для композитных материалов требует дополнительных обоснований. Возможно, по указанным причинам, а также в связи с большим разнообразием способов получения пьезокерамических композитов, приводимые в литературе экспериментальные данные по материальным модулям пористых пьезокерамических материалов достаточно сильно различаются. При этом имеются различия не только по значениям, но и по тенденциям изменения электромеханических материальных модулей от пористости. Так, в ряде работ [11–14] отмечалось, что эффективный толщинный пьезомодуль d_{33}^{eff} пористой пьезокерамики убывает с ростом пористости, но другие экспериментальные данные [3, 15, 16] свидетельствовали о небольшом росте, постоянстве или очень слабом убывании толщинного пьезомодуля при увеличении пористости.

Теоретические и компьютерные исследования пористых пьезоэлектрических материалов, основанные на различных подходах механики композитов [3, 4, 15, 17–29], демонстрируют существенную зависимость значений модулей от структуры пористости, особенно от типа связанности. Естественно, что и используемые модели механики композитов также влияют на получаемые результаты. Среди этих многочисленных подходов в последнее время достаточно часто используется метод эффективных модулей в сочетании с компьютерным моделированием структуры представительного объема и конечно-элементной техникой решения задач гомогенизации [15, 19–25, 27]. Такой подход позволяет в наиболее полной мере учесть внутреннюю структуру пористого композита, включая типы связанности, размеры пор и такие локальные эффекты, как неоднородность поля поляризации керамики вблизи пор [21, 23, 24].

Настоящая работа продолжает исследования [30–36] микропористых пьезокомпозитов, внутри которых на границах керамической матрицы с порами осажены микрочастицы из металла. Для численного определения эффективных свойств этих микропористых пьезокерамических материалов использовался подход, включающий метод эффективных модулей, моделирование представительных объемов и конечно-элементное решение набора статических задач теории пьезоэлектричества со специальными граничными условиями.

Методология численного определения эффективных свойств микропористых пьезокерамических материалов с полностью электродированными границами пор была представлена в [31, 35] с учетом металлизации граничными условиями свободных электродов и в [32–34] при более общем походе, включающем учет механических свойств металлизированных границ пор посредством оболочечных элементов. Между тем более соответствующими реальности являются модели с частичной металлизацией границ пор. Такой вариант композита рассматривался в [30, 36]. В настоящей работе, как и в [30, 36], металлизация пор моделировалась только условиями свободных электродов, а вся технология расчета эффективных свойств была реализована в конечно-элементном комплексе ANSYS. Следует также отметить, что ранее в [30–36] рассматривалась только однородно поляризованная пьезокерамика, несмотря на наличие в ней пор и металлизированных поверхностей. Здесь, аналогично

[23, 24], проведено исследование влияния на эффективные модули неоднородности поля поляризации, что существенно отличает настоящую работу от [30, 36].

2. Математические модели и метод эффективных модулей

Рассмотрим неоднородно поляризованный пористый пьезоэлектрический композит с границами пор, частично покрытыми очень тонким слоем металла. Для общности будем считать пористый композит двухфазным, в котором первая фаза или матрица композита является пьезокерамическим материалом с неоднородной поляризацией, а вторая фаза представляет собой совокупность пор, не соприкасающихся друг с другом.

Пусть \mathbf{x} – радиус-вектор точки в декартовой системе координат; Ω – представительный объем композита; $\Gamma = \partial\Omega$ – внешняя граница объема. Будем считать, что в объеме имеются две фазы композита $\Omega = \Omega_m \cup \Omega_p$; Ω_m – область, занимаемая материалом первой фазы или матрицей; Ω_p – область второй фазой, занимаемая порами. При закрытой пористости примем, что Ω_p является объединением N_p не соприкасающихся между собой пор Ω_{pi} ; $\Omega_p = \cup_{i=1}^{N_p} \Omega_{pi}$; $\Gamma_{pi} = \partial\Omega_{pi}$ – границы пор, $i=1, 2, \dots, N_p$. Обозначим через \mathbf{n} – вектор единичной нормали к границе $\Gamma_m = \partial\Omega_m$, внешней по отношению к объему основного материала. Внутри каждой пористой границы Γ_{pi} выделим металлизированные участки Γ_{pij}^e , $j=1, 2, \dots, J_i^e$ и неметаллизированные участки Γ_{pij}^u , $j=1, 2, \dots, J_i^u$. Таким образом, $\Gamma_{pi} = (\cup_j \Gamma_{pij}^e) \cup (\cup_j \Gamma_{pij}^u)$, причем участки Γ_{pij}^e не касаются друг друга. Металлизированные поверхности керамики часто называются электродированными, а неметаллизированные поверхности – неэлектродированными или участками, свободными от электродов.

Для определения эффективных модулей композита рассмотрим следующие статические краевые задачи теории упругости [30–36]:

$$\mathbf{L}^*(\nabla) \cdot \mathbf{T} = 0; \nabla \cdot \mathbf{D} = 0; \quad (1)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{c}^E \cdot \mathbf{S} - \mathbf{e}^* \cdot \mathbf{E}; \quad \mathbf{D} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{S} + \boldsymbol{\varepsilon}^S \cdot \mathbf{E}; \quad (2)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}(\nabla) \cdot \mathbf{u}; \quad \mathbf{E} = -\nabla\varphi; \quad (3)$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{L}^*(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{S}_0; \quad \varphi = -\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_0; \quad \mathbf{x} \in \Gamma. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{T} = \{\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{13}, \sigma_{12}\}$; $\mathbf{S} = \{\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, 2\varepsilon_{23}, 2\varepsilon_{13}, 2\varepsilon_{12}\}$; σ_{ij} , ε_{ij} – компоненты тензоров напряжений и деформаций; \mathbf{D} , \mathbf{E} – векторы электрической индукции и напряженности электрического поля соответственно; $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{x})$ – вектор перемещений; $\varphi = \varphi(\mathbf{x})$ – электрический потенциал; \mathbf{c}^E – матрица упругих жесткостей размера 6×6 , измеренных при постоянном электрическом поле; \mathbf{e} – матрица пьезомодулей размера 3×6 ; $\boldsymbol{\varepsilon}^S$ – матрица диэлектрических проницаемостей размера 3×3 , измеренных при постоянных деформациях; $\mathbf{S}_0 = \{S_{01}, S_{02}, S_{03}, S_{04}, S_{05}, S_{06}\}$; $S_{0\alpha}$ – некоторые постоянные значения, не зависящие от \mathbf{x} ; \mathbf{E}_0 – некоторый постоянный вектор; $(\dots)^*$ – операция транспонирования; $(\dots) \cdot (\dots)$ – операция

скалярного или внутреннего произведения; $\nabla = \{\partial_1, \partial_2, \partial_3\}$ – набла-оператор; $\mathbf{L}(\mathbf{a})$ – матричный

оператор размера 6×3 с векторным аргументом \mathbf{a} , $\mathbf{L}^*(\mathbf{a}) = \begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 & 0 & a_3 & a_2 \\ 0 & a_2 & 0 & a_3 & 0 & a_1 \\ 0 & 0 & a_3 & a_2 & a_1 & 0 \end{bmatrix}$.

Отметим, что задача (1)–(4) решается в объеме Ω с кусочно-однородными материальными свойствами: $\mathbf{c}^E = \mathbf{c}^{E(r)}$, $\mathbf{e} = \mathbf{e}^{(r)}$, $\boldsymbol{\varepsilon}^S = \boldsymbol{\varepsilon}^{S(r)}$ для $\mathbf{x} \in \Omega_r$, $r = m, p$. Предполагается, что поры заполнены пьезоэлектрическим материалом с пренебрежимо малыми упругими жесткостями, пьезомодулями и диэлектрическими проницаемостями, равными диэлектрической проницаемости вакуума $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ (Ф/м).

Для обычной пористой керамики без металлизации на границах пор выполняются условия отсутствия механических напряжений и поверхностных электрических зарядов:

$$\mathbf{L}^*(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{T} = 0; \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = 0; \quad \mathbf{x} \in \Gamma_{pi} . \quad (5)$$

В принятой модели, когда поры считаются заполненными пьезоэлектрическим материалом с малыми модулями, условия (5) выполняются приближенно, но с большой точностью.

Между тем, когда границы пор частично покрыты металлом, причем его толщина пренебрежимо мала, то условия (5) сохраняются на участках Γ_{pij}^u , но на металлизированных участках Γ_{pij}^e следует принять граничные условия свободных электродов. В итоге вместо (5) надо использовать следующие граничные условия:

$$\mathbf{L}^*(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{T} = 0; \quad \mathbf{x} \in \Gamma_{pi} ; \quad (6)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = 0; \quad \mathbf{x} \in \Gamma_{pij}^u; \quad j = 1, 2, \dots, J_i^u; \quad (7)$$

$$\varphi = \Phi_{ij}; \quad \mathbf{x} \in \Gamma_{pij}^e; \quad \int_{\Gamma_{pij}^e} \mathbf{n} \cdot \mathbf{D} d\Gamma = 0 \quad j = 1, 2, \dots, J_i^e, \quad (8)$$

где Φ_{ij} – постоянные неизвестные электрические потенциалы на Γ_{pij}^e .

Пористая пьезокерамика, равномерно поляризованная вдоль оси Ox_3 , как известно, является трансверсально-изотропным материалом $6mm$ класса. Поэтому логично предполагать, что и гомогенизация пористого пьезокерамического композита со случайной пористостью и со случайным расположением металлизированных границ пор сохранит тот же класс анизотропии. В этом случае надо определить десять эффективных модулей, например: пять эффективных модулей жесткости $c_{11}^{E\text{eff}}, c_{12}^{E\text{eff}}, c_{13}^{E\text{eff}}, c_{33}^{E\text{eff}}, c_{44}^{E\text{eff}}$, три эффективных пьезомодуля $e_{31}^{\text{eff}}, e_{33}^{\text{eff}}, e_{15}^{\text{eff}}$ и два эффективных коэффициента диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{11}^{S\text{eff}}, \varepsilon_{33}^{S\text{eff}}$. Тогда, для вычисления полного набора эффективных модулей композита требуется решить пять задач (1)–(5) или (1)–(4), (6)–(8) с различными значениями \mathbf{S}_0 и \mathbf{E}_0 , только одна из компонент $S_{0\alpha}$, или E_{0k} в граничных условиях (4) отлична от нуля:

$$\text{I} \quad S_{0\alpha} = S_0 \delta_{1\alpha}, \quad \mathbf{E}_0 = 0 \Rightarrow c_{ll}^{E\text{eff}} = \langle \sigma_{ll} \rangle / S_0; \quad l = 1, 2, 3; \quad e_{31}^{\text{eff}} = \langle D_3 \rangle / S_0; \quad (9)$$

$$\text{II} \quad S_{0\alpha} = S_0 \delta_{3\alpha}, \quad \mathbf{E}_0 = 0 \Rightarrow c_{l3}^{E\text{eff}} = \langle \sigma_{ll} \rangle / S_0; \quad l = 1, 2, 3; \quad e_{33}^{\text{eff}} = \langle D_3 \rangle / S_0; \quad (10)$$

$$\text{III } S_{0\alpha} = S_0 \delta_{4\alpha}, \mathbf{E}_0 = 0 \Rightarrow c_{44}^{E \text{ eff}} = \langle \sigma_{23} \rangle / S_0; e_{15}^{\text{eff}} = \langle D_2 \rangle / S_0; \quad (11)$$

$$\text{IV } \mathbf{S}_0 = 0, E_{0k} = E_0 \delta_{1k} \Rightarrow e_{15}^{\text{eff}} = -\langle \sigma_{13} \rangle / E_0; \varepsilon_{11}^{S \text{ eff}} = \langle D_1 \rangle / E_0; \quad (12)$$

$$\text{V } \mathbf{S}_0 = 0, E_{0k} = E_0 \delta_{3k} \Rightarrow e_{3l}^{\text{eff}} = -\langle \sigma_{ll} \rangle / E_0; l=1, 2, 3; \varepsilon_{33}^{S \text{ eff}} = \langle D_3 \rangle / E_0, \quad (13)$$

где $\alpha = 1, 2, \dots, 6$; $k = 1, 2, 3$; δ_{ij} – символ Кронекера; угловые скобки означают осреднения соответствующих величин по представительному объему: $\langle (\dots) \rangle = (1/|\Omega|) \int_{\Omega} (\dots) d\Omega$.

Задачи I–V, т.е. задачи (1)–(5) или (1)–(4), (6)–(8) с (9)–(13) будем решать численно по методу конечных элементов (МКЭ) в неоднородном представительном объеме Ω , предварительно моделируя внутреннюю микроструктуру композита.

3. Моделирование представительных объемов

Представительный объем Ω пористого композита с закрытой пористостью будем строить в виде конечно-элементного массива, в котором конечные элементы первой фазы композита будут иметь материальные свойства основного материала, а элементы второй фазы – материальные свойства пор. В основу построения структуры объема Ω положим базовую кубическую ячейку Ω_c с ребром l_c . Ячейку Ω_c разобьем по каждой стороне на три части с длинами a_p, l_p, a_p , где $a_p = (l_c - l_p)/2$; $l_p = k_p l_c$; $k_p < 1$. Таким образом, базовая ячейка Ω_c будет разбита на $3^3 = 27$ прямоугольных параллелепипедов, которые первоначально наделяются материальными свойствами диэлектрических конечных элементов. По центру базовой ячейки располагается основной элемент в форме куба со стороной l_p . Общий массив конечных элементов Ω получим в результате копирования базовой ячейки по трем координатным осям по n_c раз. В итоге массив Ω будет состоять из n_c^3 базовых ячеек и иметь форму куба со стороной $L = n_c l_c$.

Будем считать, что порами могут быть только центральные конечные элементы внутри базовых ячеек. Эти пористые элементы выберем случайным образом, задав на вход алгоритма предполагаемую пористость p_s , как отношение желаемого объема пор к общему объему. Предполагаемая пористость тогда будет незначительно отличаться от истинной пористости p , которая вычисляется по формуле $p = N_p l_p^3 / L^3 = N_p (k_p / n_c)^3$. Здесь N_p – число центральных конечных элементов, которые могут быть порами, определяемое по формуле: $N_p = [p_s (n_c / k_p)^3]$, где [...] – целая часть числа. Эти N_p кубических элементов выберем датчиком случайных чисел, и после выбора их материальные свойства модифицируем на свойства пор.

Для моделирования частичной металлизации среди шести граней пористого конечно-элемента электродированными будем считать только две противоположные грани, расположенные перпендикулярно одному из осевых направлений x_k . При этом, направление x_k для каждого пористого элемента выбирается случайным образом между направлениями осей координат x_1, x_2, x_3 . Тогда в представительном объеме Ω будет содержаться N_p пористых элементов Ω_{pi} , $i = 1, 2, \dots, N_p$, у которых суммарно $2N_p$ граней Γ_{pij}^e электродированы, причем эти парные грани ($j = 1, 2$) будут ориентированы случайным образом вдоль координатных осей.

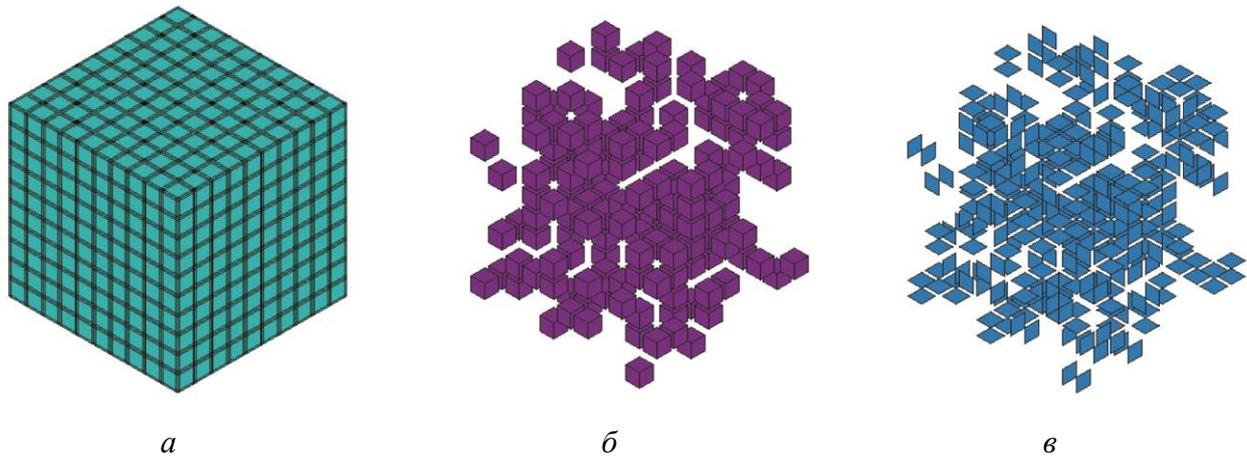


Рис. 1. Пример представительного объема: *a* весь объем; *б* элементы – поры; *в* поверхности пор с металлизацией

На рис. 1 (*a–в*) показан один из вариантов объема Ω , построенного по описанному алгоритму при $p_s = 0,1$, $n_c = 10$, $k_p = 0,8$. Отметим, что «пористые» элементы Ω_{pi} , показанные на рис. 1, *б*, выбираются среди центральных элементов базовых ячеек датчиком случайных чисел и поэтому при следующем запуске алгоритма их расположение поменяется. Не является детерминированным также выбор металлизированных поверхностей, показанных на рис. 1, *в*. Поэтому расположение генерируемых поверхностей Γ_{pi} также будет изменяться при следующем проходе алгоритма, причем даже в том случае, если пористые элементы случайно останутся прежними.

В результате получается представительный объем пористого материала с закрытой пористостью частично стохастической структуры. В этом объеме имеется N_p элементов–пор Ω_{pi} , все грани которых полностью контактируют с границами соседствующих элементов матрицы композитного материала. При этом в каждой поре по две противоположные грани Γ_{pij}^e выбраны металлизированными.

4. Моделирование неоднородной поляризации и стратегия конечно-элементного решения

Как известно, пьезокерамика является трансверсально-изотропным материалом класса *bmm*. Стандартно она принимается однородно поляризованной в направлении оси Ox_3 . Поляризация пьезокерамического образца осуществляется технологически, для чего необходимо наличие электродов, через которые подается сильное электрическое поле, превосходящее коэрцитивное. Таким образом, поляризация определяется не только материалом, но и геометрией устройства, а также расположением технологических электродов. Пористая пьезокерамика на микроуровне, естественно, является неоднородным материалом. В частности, поле поляризации неоднородно в окрестности пор. Между тем в большинстве исследований, например в [3, 4, 15, 17–20, 22, 25–29], эффективные свойства пористой пьезокерамики определялись в предположении ее однородной поляризации. В [21, 23, 24, 37] исследовалось и влияние неоднородности поля поляризации. Как было показано в [23, 24], для малой и средней пористости это влияние достаточно мало.

В случае пористой пьезокерамики с металлизированными поверхностями пор учет неоднородности поля поляризации может быть более существенным. В реальности металлизация пор происходит в процессе спекания пьезокерамики, а поляризация материала осуществляется уже после ее спекания. Понятно, что тогда наличие проводящих поверхностей внутри материала будет оказывать дополнительное влияние на поле поляризации. В связи с этим для учета

неоднородной поляризации пьезокерамики в окрестности пор на предварительном этапе можно смоделировать процесс поляризации пористой керамики вдоль оси Ox_3 . Для этого решим по МКЭ задачу квазиэлектростатики для пористого диэлектрика в представительном объеме Ω , сгенерированном по методу, описанному в предыдущем разделе.

Именно для неоднородного куба Ω со стороной L рассмотрим в декартовой системе координат $Ox_1x_2x_3$ следующую краевую задачу

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0; \mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}; \mathbf{E} = -\nabla \varphi; \quad \mathbf{x} \in \Omega, \quad (14)$$

$$\varphi = V_j; \quad \mathbf{x} \in \Gamma_{\varphi_j}; \quad j = 1, 2; \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = 0, \quad \mathbf{x} \in \Gamma_q, \quad (15)$$

где $\Gamma = \Gamma_{\varphi_1} \cup \Gamma_{\varphi_2} \cup \Gamma_q$; $\Gamma_{\varphi_1}, \Gamma_{\varphi_2}$ – электродированные грани $x_3 = 0$ и $x_3 = L$, на которые подаются различные значения V_1 и V_2 электрического потенциала соответственно. Разность электрических потенциалов V_1 и V_2 определяют величину подаваемого вдоль оси Ox_3 поля поляризации $E_p = (V_1 - V_2)/L$. Наконец, $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{x})$ – диагональная матрица диэлектрических проницаемостей неполяризованной керамики с порами, которая в объеме Ω считается изотропным материалом с кусочно-однородными свойствами $\varepsilon = \varepsilon^{(r)}$; $r = m, p$, причем $\varepsilon_{kk}^m = (2\varepsilon_{11}^s + \varepsilon_{31}^s)/3$; $\varepsilon_{kk}^p = \varepsilon_0$; $k = 1, 2, 3$.

К задаче (14), (15) надо еще добавить электрические граничные условия (7), (8), действующие на поверхностях пор. После решения сформулированной задачи по МКЭ можно найти значения векторов поляризации $\mathbf{P}^{ek} = \mathbf{D}^{ek} - \varepsilon_0 \mathbf{E}^{ek}$ в центре каждого конечного элемента с номером k , не являющегося порой. С данными элементами ассоциировались свои элементные системы координат $Ox_1^{ek}x_2^{ek}x_3^{ek}$, для которых оси Ox_3^{ek} выбирали такими, чтобы их направления совпадали с направлениями векторов поляризации \mathbf{P}^{ek} .

На следующем этапе конечные элементы электростатики были модифицированы в элементы с возможностями пьезоэлектрического анализа. В процессе модификации элементам присваивались материальные свойства двух типов: поляризованной пьезокерамики для элементов матрицы материала и пренебрежимо малые модули для элементов со свойствами пор. При этом с конечными элементами матрицы связывались элементные системы координат $Ox_1^{ek}x_2^{ek}x_3^{ek}$, определенные по векторам поляризации \mathbf{P}^{ek} .

Далее для определения эффективных модулей решались задачи электроупругости (1)–(5) для обычной пористой пьезокерамики или задачи (1)–(4), (6)–(8) для пористой пьезокерамики с частично металлизированными границами пор. Эти задачи решались по пять раз в соответствии с вариантами (9)–(13). Подчеркнем, что при учете неоднородной поляризации задачи электроупругости решались для неоднородной структуры представительного объема, в которой каждый конечный элемент поляризованной пьезокерамики имел свои модули \mathbf{c}^{Eek} , \mathbf{e}^{ek} , ε^{Sek} , получаемые по известным формулам [38] пересчета тензорных коэффициентов при переходе от кристаллографической декартовой системы координат $Ox_1^{ek}x_2^{ek}x_3^{ek}$ в элементные системы координат $Ox_1^{ek}x_2^{ek}x_3^{ek}$.

Если не учитывать неоднородность поляризации в окрестностях пор, то задача (14), (15) не используется и в задачах (1)–(5) или (1)–(4), (6)–(8) все конечные элементы имеют или свойства пьезокерамического материала класса bmm , поляризованного вдоль оси Ox_3 , или свойства пор.

5. Численные результаты

Решение задач гомогенизации проводилось по методу конечных элементов в программном комплексе ANSYS по методологии, описанной выше. На языке APDL ANSYS были составлены программы, генерирующие представительный объем, решающие вначале задачу электростатики (14), (15), а затем пять задач гомогенизации (1)–(5) или (1)–(4), (6)–(8) с различными граничными условиями (9)–(13). После решений в ANSYS автоматически вычислялись осредненные характеристики и в итоге определялся полный набор эффективных модулей. При расчетах использовался восьмиузловой конечный элемент SOLID5 со степенями свободы перемещений и электрического потенциала, причем для задачи электростатики выбиралась опция со степенью свободы электрического потенциала.

В качестве примера рассмотрим пористую пьезокерамику с матрицей из сегнетомягкого материала PZT-5Н. Для плотной пьезокерамики PZT-5Н возьмем следующие значения материальных констант [23]: $c_{11}^E = 127,2$; $c_{12}^E = 80,2$; $c_{13}^E = 84,7$; $c_{33}^E = 117,4$; $c_{44}^E = 22,98$ (ГПа); $e_{33} = 23,24$; $e_{31} = -6,62$; $e_{15} = 17,03$ (Кл/м²); $\varepsilon_{11}^S = 1704,4\varepsilon_0$; $\varepsilon_{33}^S = 1433,6\varepsilon_0$. Для пор зададим пренебрежимо малые упругие модули $c_{\alpha\beta}^{Ep} = \kappa c_{\alpha\beta}^E$; $\kappa = 10^{-10}$, пьезомодули $e_{i\alpha}^p = \kappa$ (x1 Кл/м²) и $\varepsilon_{ii}^{Sp} = \varepsilon_0$. Для представительного объема примем следующие геометрические параметры: $L = 500$ (мкм); $n_c = 10$; $k_p = 0,8$. В этом случае поры будут иметь ребра $l_p = k_p L / n_c = 40$ (мкм).

Отметим, что при выбранном числе базовых ячеек $n_c = 10$ представительный объем состоит из $27n_c^3 = 27000$ конечных элементов. Такая сетка содержит 29791 узлов. Для задач пьезоэлектричества в каждом узле имеем 4 степени свободы (три компоненты вектора перемещений и электрический потенциал). Тогда после удовлетворения главных граничных условий (4) и условий эквипотенциальности (8) при решении задач (1)–(4), (6)–(8) с (9)–(13) по методу конечных элементов каждый раз будет решаться система линейных алгебраических уравнений из 91694 уравнений. Большее число базовых ячеек потребует и более существенных компьютерных ресурсов. Например, для $n_c = 15$ представительный объем будет состоять из 91125 конечных элементов с 97336 узлами, а системы конечно-элементных уравнений задач (1)–(4), (6)–(8) с (9)–(13) будут включать 340660 уравнений. Между тем, вычислительные эксперименты для двух вариантов представительных объемов с $n_c = 10$ и с $n_c = 15$ показали, что относительные разности между значениями соответствующих эффективных модулей для пористой пьезокерамики с учетом неоднородной поляризации и частичной металлизации поверхности пор при пористости от 10 до 50 % не превышали 2 % за исключением значений эффективного пьезомодуля e_{31}^{eff} , где максимальная относительная разность между значениями составила 3,7 %. Поскольку такая погрешность для модулей пористой пьезокерамики со стохастической пористостью не является слишком большой, то для всех рассматриваемых далее случаев был выбран вариант представительного объема с $n_c = 10$. При этом поскольку алгоритм создания представительного объема включал работу датчика случайных чисел при генерировании пор и металлизации их границ, то была проведена оценка относительных разностей значений эффективных модулей при трех последовательных работах программы для пористой пьезокерамики с учетом неоднородной поляризации и частичной металлизации поверхности пор при пористости 10 % ($p_s = 0,1$) и 50 % ($p_s = 0,5$). Относительные разности между значениями соответствующих эффективных модулей здесь также не превышали 2 %, за исключением значений эффективного пьезомодуля e_{31}^{eff} , где максимальная относительная разность между значениями составила 5,7 % при $p_s = 0,1$. Такая погрешность также была принята приемлемой и поэтому при анализе получаемых значений эффективных

модулей использовались результаты вычислений при однократных запусках программ для различных рассматриваемых далее типов пористой пьезокерамики.

Перейдем к описанию полученных результатов, сравнивая два варианта модели пористой пьезокерамики. В варианте 1 учтем металлизацию пор граничными условиями (6)–(8). В варианте 2 рассмотрим обычную пористую пьезокерамику, когда на границах пор нет условий эквипотенциальности, а выполняются только условия (5). Для каждого варианта будем рассматривать случай однородно поляризованной пьезокерамики и случай неоднородно поляризованной пьезокерамики. Проанализируем относительные эффективные модули. Например, $r(c_{\alpha\beta}^E) = c_{\alpha\beta}^{E\text{eff}} / c_{\alpha\beta}^E$ – значения эффективных модулей $c_{\alpha\beta}^{E\text{eff}}$, отнесенные к соответствующим значениям модулей $c_{\alpha\beta}^E$ сплошной пьезокерамики, и т. д. Также будем использовать индекс $l = 1, 2$ в уточненных обозначениях $r(c_{\alpha\beta}^E)_l = (c_{\alpha\beta}^{E\text{eff}})_l / c_{\alpha\beta}^E$ для указания номера варианта l , для которого проводился расчет модулей.

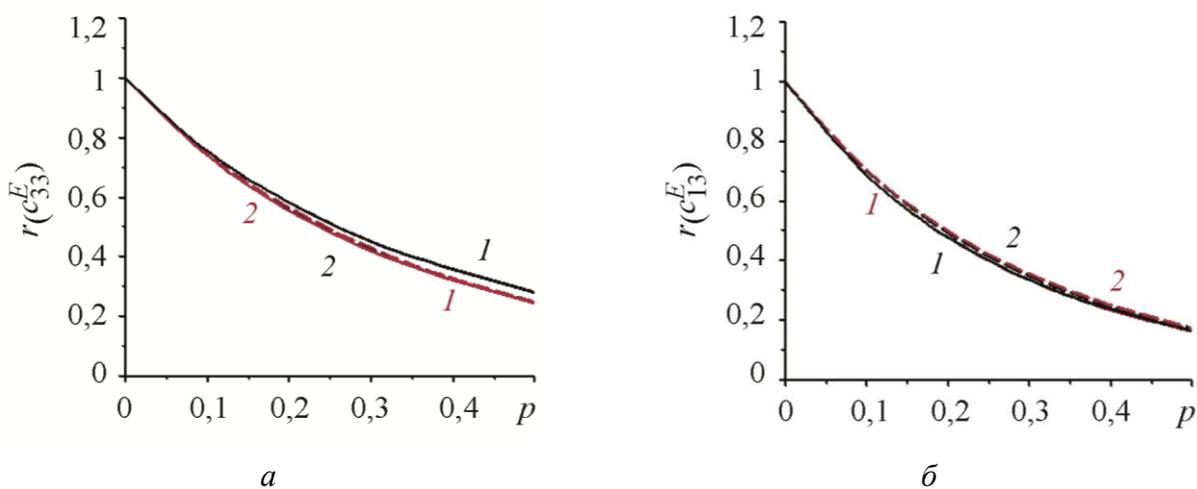


Рис. 2. Зависимости эффективных упругих жесткостей от пористости

Типичное поведение эффективных модулей жесткости показано на рис. 2 на примере модулей $(c_{33}^{E\text{eff}})_l$ и $(c_{13}^{E\text{eff}})_l$, а на рис. 3 показано поведение эффективных модулей диэлектрических проницаемостей $(\varepsilon_{11}^{S\text{eff}})_l$ и $(\varepsilon_{33}^{S\text{eff}})_l$, $l = 1, 2$. Здесь и далее на рисунках кривые черного цвета соответствуют случаю неоднородно поляризованной пьезокерамики, а кривые коричневого цвета соответствуют случаю пьезокерамики с однородной поляризацией.

Как видно из рис. 2, модули жесткости убывают с ростом пористости для обоих вариантов, причем учет неоднородности поля поляризации достаточно слабо влияет на значения модулей жесткости. Между тем (рис. 3) эффективные модули диэлектрических проницаемостей обычной пористой пьезокерамики убывают с ростом пористости (кривые 2), но эффективные модули диэлектрических проницаемостей пористой пьезокерамики с металлизированными порами, наоборот, возрастают с ростом пористости (кривые 1), причем для модуля $(\varepsilon_{33}^{S\text{eff}})_1$ этот эффект наблюдается до $p = 0,4$. Учет неоднородности поля поляризации слабо влияет на значения модулей диэлектрических проницаемостей $(\varepsilon_{11}^{S\text{eff}})_l$, $l = 1, 2$ и $(\varepsilon_{33}^{S\text{eff}})_2$. Для модуля $(\varepsilon_{33}^{S\text{eff}})_1$ пористой пьезокерамики с частично металлизированными границами пор учет неоднородности поля поляризации более существенен и приводит к более сильному изменению диэлектрической проницаемости.

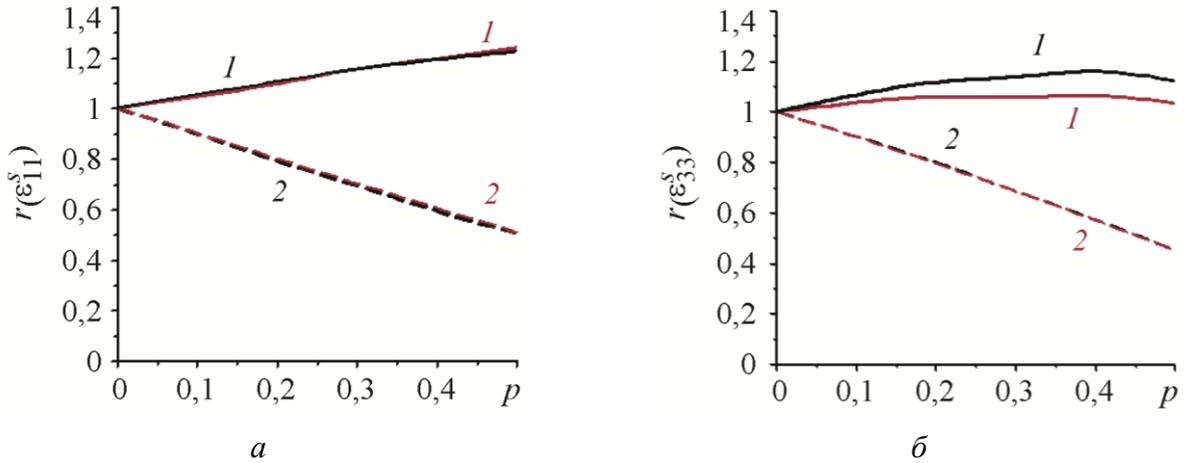


Рис. 3. Зависимости эффективных диэлектрических проницаемостей от пористости

Более интересно поведение пьезомодулей (рис. 4 и 5). Так, пьезомодули $(e_{33}^{\text{eff}})_2$ и $(|e_{31}^{\text{eff}}|)_2$ для обычной пористой пьезокерамики убывают с ростом пористости. Между тем, для пьезокерамики с металлизированными поверхностями пор пьезомодуль $(e_{33}^{\text{eff}})_1$ также убывает с ростом p , причем более быстро, чем $(e_{33}^{\text{eff}})_2$, в то время как пьезомодуль $(e_{31}^{\text{eff}})_1$ по абсолютной величине, наоборот, возрастает при увеличении пористости до $p=0,4$, а затем стабилизируется или слабо убывает. Учет неоднородности поля поляризации для пьезомодуля e_{33}^{eff} практически не существенен, а для абсолютной величины пьезомодуля e_{31}^{eff} дает немного большее убывание для обычной пористой пьезокерамики и немного большее возрастание для пористой пьезокерамики с частичной металлизацией поверхностей пор.

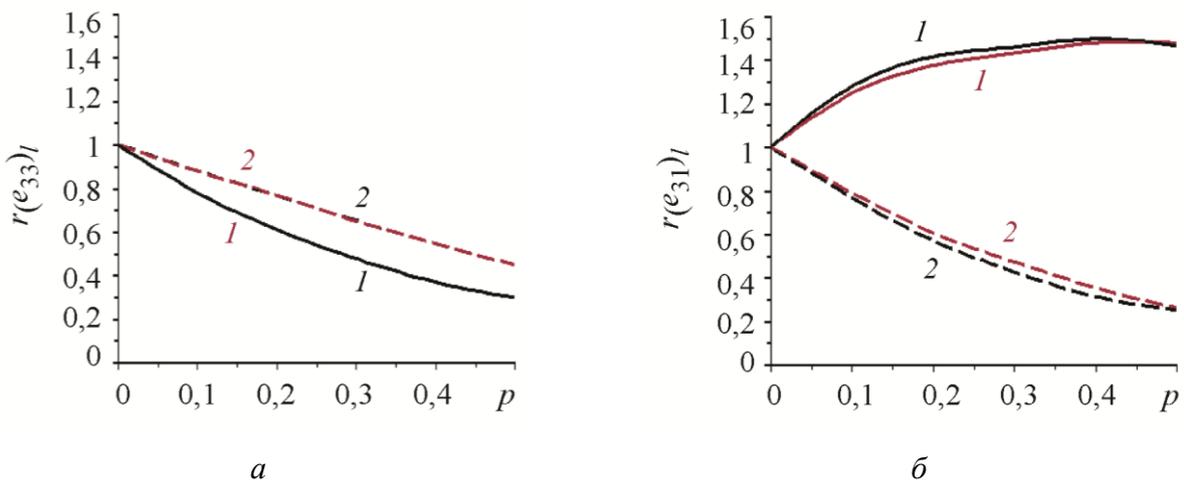


Рис. 4. Зависимости эффективных пьезомодулей $r(e_{33})_1$ (а) и $r(e_{31})_1$ (б) от пористости

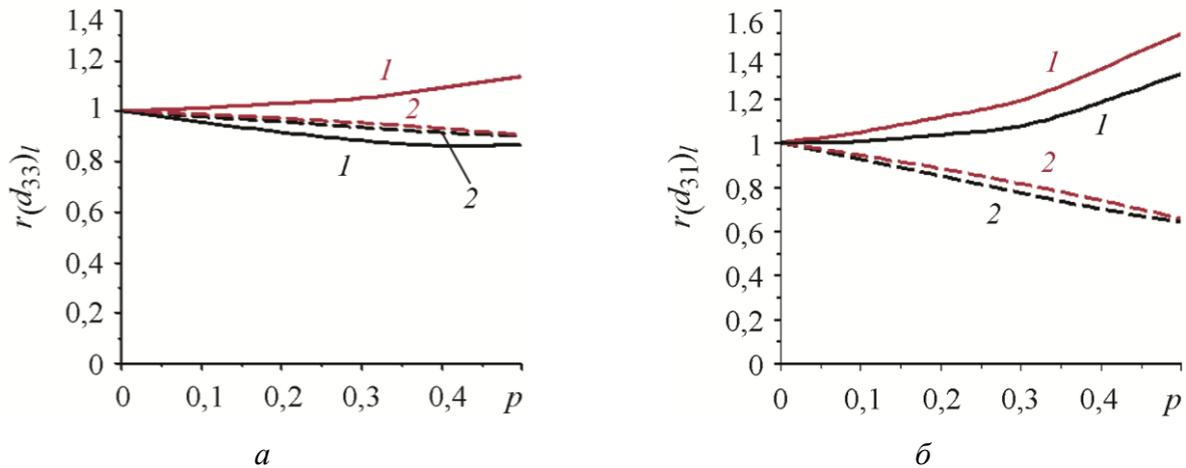


Рис. 5. Зависимости эффективных пьезомодулей $r(d_{33})_l$ (а) и $r(d_{31})_l$ (б) от пористости

Для пьезомодуля $(d_{33}^{\text{eff}})_2$ обычной пористой пьезокерамики известно его необычное свойство слабой зависимости или небольшого убывания от пористости, хотя значения пьезомодуля $(|d_{31}^{\text{eff}}|)_2$ убывают более существенно с ростом p . Эти свойства, как видно из кривых 2 на рис. 5, слабо зависят от учета или не учета неоднородности поляризации.

Для пористой пьезокерамики с металлизированными границами пор, как видно из рис. 5, значения пьезомодуля $(|d_{31}^{\text{eff}}|)_1$ возрастают с ростом p , причем учет неоднородности поля поляризации приводит к меньшему росту по абсолютной величине пьезомодуля $(|d_{31}^{\text{eff}}|)_1$. Пьезомодуль $(d_{33}^{\text{eff}})_1$ при учете неоднородности поля поляризации практически ведет себя почти так же, как и для обычной пористой пьезокерамики, т.е. слабо убывает с ростом пористости. Если же считать пьезокерамический материал композита однородно поляризованным, то пьезомодуль $(d_{33}^{\text{eff}})_1$ будет даже возрастать с ростом пористости. Таким образом, можно сделать вывод, что учет неоднородности поляризации пьезокерамического материала композита с частично металлизированными поверхностями пор оказывает существенное влияние на величины пьезомодулей d_{3j}^{eff} .

6. Заключение

В настоящей работе методами механики композитов и компьютерного моделирования исследованы свойства неоднородно поляризованной пористой пьезокерамики с частично металлизированными поверхностями пор. Металлизация пор учитывалась только электрическими граничными условиями эквипотенциальности. Результаты вычислительных экспериментов показали, что микропористая пьезокерамика с металлизированными поверхностями пор имеет ряд необычных свойств, перспективных для практических применений [39], т. е. эффективные модули диэлектрических проницаемостей пористой пьезокерамики с металлизированными поверхностями пор возрастают при увеличении пористости, тогда как для обычной пористой пьезокерамики эффективные модули диэлектрических проницаемостей убывают с ростом пористости. Наиболее интересным является увеличение с ростом пористости абсолютных значений $|e_{31}^{\text{eff}}|$ и $|d_{31}^{\text{eff}}|$ поперечных пьезомодулей, что также не наблюдается для обычной пористой пьезокерамики. При этом продольные пьезомодули e_{33}^{eff} и d_{33}^{eff} при учете металлизации изменяются не так существенно.

Сравнение полученных результатов с аналогичными, приведенными в [31–35] для случая полной металлизации поверхностей пор, свидетельствует, что частичная металлизация немного нивелирует необычные свойства эффективных модулей [32, 34]. Результаты расчетов также показали, что учет неоднородности поляризации пьезокерамического материала композита более существенен для определения эффективных значений пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей, особенно для модулей с индексами, соответствующими основной оси поляризации, и менее важен для определения значений эффективных модулей жесткости.

Разработанная модель представительного объема обладает только частично-случайной структурой пористости, поскольку имеются проходящие через весь объем области слои, не содержащие пор. В связи с этим, некоторые из отмеченных закономерностей влияния неоднородности поля поляризации могут измениться при других внутренних структурах представительных объемов. Также, на величины эффективных модулей оказывают влияние степень металлизации границ пор и толщина металлизированных покрытий, что было отмечено в [30–36] для случая однородно поляризованной пьезокерамики. Наконец, в случае рассмотрения композитов с наноразмерными порами необходимо учитывать размерные эффекты, например описываемые теориями поверхностных напряжений и их обобщений [40].

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-58-48009 Инд-оми, и Минобрнауки РФ, проект № 9.5070.2017/6.7, для первого автора.

Литература

1. Mercadelli E., Sanson A., Galassi C. Porous piezoelectric ceramics // *Piezoelectric Ceramics /* edited by E. Suaste-Gomez. – InTechOpen, 2010. – P. 111–128. – DOI: 10.5772/9942.
2. Development of porous piezoceramics for medical and sensor applications / E. Ringgaard, F. Lautzenhiser, L. M. Bierregaard, T. Zawada, E. Molz // *Materials*. – 2015. – Vol. 8, no. 12. – P. 8877–8889. – DOI: 10.3390/ma8125498.
3. Rybyanets A. N. Porous piezoceramics: theory, technology, and properties // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. – 2011. – Vol. 58. – P. 1492–1507. – DOI: 10.1109/TUFFC.2011.1968.
4. Topolov V. Yu., Bowen C. R. *Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics*. – London : Springer, 2009. – 202 p. – DOI: 10.1007/978-1-84882-000-5.
5. Piezoelectric and mechanical properties of CaO reinforced porous PZT ceramics with one-dimensional pore channels / W. Liu, W. Liu, Y. Wang, C. Xue, J. Wang, J. Yang // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 2063–2068. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.181.
6. Microstructure, electrical and mechanical properties of MgO nanoparticles-reinforced porous PZT 95/5 ferroelectric ceramics / J. Wang, H. Nie, C. Lan, G. Wang, X. Dong, X. Chen, F. Cao, H. He // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 3915–3919. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.238.
7. Mechanical and electrical properties of small amount of oxides reinforced PZT ceramics / P.-H. Xiang, X.-L. Dong, H. Chen, Z. Zhang, J.-K. Guo // *Ceramics International*. – 2003. – Vol. 29. – P. 499–503. – DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00193-1.
8. Rybyanets A. N., Naumenko A. A. Nanoparticles transport in ceramic matrixes: a novel approach for ceramic matrix composites fabrication // *Journal of Modern Physics*. – 2013. – Vol. 4, no. 8. – P. 1041–1049. – DOI: 10.4236/jmp.2013.48140.
9. ОСТ 11 0444-87. *Материалы пьезокерамические. Технические условия*. – 1980. – 142 с.

10. ANSI/IEEE Std. 176-1987: IEEE Standard on Piezoelectricity. – New York : IEEE, 1987. – 66 p.
11. Processing and properties of porous piezoelectric materials with high hydrostatic figures of merit / C. R. Bowen, A. Perry, A. C. F. Lewis, H. Kara // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 24. – P. 541–545. – DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00194-8.
12. Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity-graded piezoelectric actuators / J. F. Li, K. Takagi, M. Ono, W. Pan, R. Watanabe, A. Almajid, M. Taya // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol. 86. – P. 1094–1098. – DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03430.x.
13. Effects of foam composition on the microstructure and piezoelectric properties of macroporous PZT ceramics from ultrastable particle-stabilized foams / W. Liu, L. Du, Y. Wang, J. Yang, H. Xu // *Ceramics International.* – 2013. – Vol. 39. – P. 8781–8787. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.04.065.
14. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics fabricated by different methods / A. K. Yang, C. A. Wang, R. Guo, Y. Huang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 93. – P. 1984–1990. – DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03684.x.
15. Getman I., Lopatin S. Theoretical and experimental investigation of the porous PZT ceramics // *Ferroelectrics.* – 1996. – Vol. 186. – P. 301–304. – DOI: 10.1080/00150199608218088.
16. Piezoelectric properties of the porous PZT and the porous PZT composite with silicone rubber / K. Hikita, K. Yamada, M. Nishioka, M. Ono // *Ferroelectrics.* – 1983. – Vol. 49. – P. 265–272. – DOI: 10.1080/00150198308244698.
17. Bowen C. R., Kara H. Pore anisotropy in 3–3 piezoelectric composites // *Materials Chemistry and Physics.* – 2002. – Vol. 75. – P. 45–49. – DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00028-7.
18. Dunn H., Taya M. Micromechanics predictions of the effective electroelastic moduli of piezoelectric composites // *Int. J. Solids Struct.* – 1993. – Vol. 30. – P. 161–175. – DOI: 10.1016/0020-7683(93)90058-F.
19. Iyer S., Alkxader M., Venkatesh T.A. On the relationships between cellular structure, deformation modes and electromechanical properties of piezoelectric cellular solids // *Int. J. Solids Struct.* – 2016. – Vol. 80. – P. 73–83. – DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2015.10.024.
20. Iyer S., Venkatesh T. A. Electromechanical response of (3–0, 3–1) particulate, fibrous, and porous piezoelectric composites with anisotropic constituents: A model based on the homogenization method // *Int. J. Solids Struct.* – 2014. – Vol. 51. – P. 1221–1234. – DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2013.12.008.
21. Microstructural modelling of the polarization and properties of porous ferroelectrics / R. W. C. Lewis, A. C. E. Dent, R. Stevens, C. R. Bowen // *Smart Mater. Struct.* – 2011. – Vol. 20. – P. 085002. – DOI: 10.1088/0964-1726/20/8/085002.
22. Homogenization of porous piezoelectric materials / G. Martinez-Ayuso, M. I. Friswell, S. Adhikari, H. H. Khodaparast, H. Berger // *Int. J. Solids Struct.* – 2017. – Vol. 113–114. – P. 218–229. – DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2017.03.003.
23. Наседкин А. В., Шевцова М. С. Моделирование эффективных модулей для различных типов пористых пьезокерамических материалов // *Вестник ДГТУ.* – 2013. – № 3–4 (72–73). – С. 16–26.
24. Nasedkin A. V., Shevtsova M. S. Multiscale computer simulation of piezoelectric devices with elements from porous piezoceramics // *Physics and Mechanics of New Materials and their Applications* / ed. by I. A. Parinov and S.-H. Chang. – New York : Nova Science Publishers, 2013. – Ch. 16. – P. 185–202.
25. Effects of porosity distribution and porosity volume fraction on the electromechanical properties of 3–3 piezoelectric foams / B. V. Nguyen, K. S. Challagulla, T. A. Venkatesh, D. A. Hadjiloizi, A. V. Georgiades // *Smart Mater. Struct.* – 2016. – Vol. 25. – P. 125028. – DOI: 10.1088/0964-1726/25/12/125028.

26. Паньков А. А. Статистическая механика пьезокомполитов. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 480 с.
27. Perry A., Bowen C. R., Mahon S. W. Finite element modelling of 3–3 piezocomposites // *Scripta Materialia*. – 1999. – Vol. 41, no. 9. – P. 1001–1007. – DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00249-3.
28. Соколкин Ю. В., Паньков А. А. Электроупругость пьезокомполитов с нерегулярными структурами. – М. : Физматлит, 2003. – 176 с.
29. Хорошун Л. Н., Маслов Б. П., Лещенко П. В. Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. – Киев : Наукова Думка, 1989. – 347 с.
30. Наседкин А. В., Наседкина А. А., Рыбьянец А. Н. Конечно-элементный анализ эффективных свойств микропористой пьезокерамики с частичной металлизацией поверхностей пор, учитываемой граничными условиями свободных электродов // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 336–339.
31. Наседкин А. В., Наседкина А. А., Рыбьянец А. Н. О моделях микропористых пьезоэлектрических композитов, полученных методом транспорта металлосодержащих микрочастиц // *Современные проблемы механики сплошной среды : труды XVIII международной конференции, г. Ростов-на-Дону, 7–10 ноября 2016 г.* – Ростов-на-Дону : Изд-во ЮФУ, 2016. – Т. 2. – С. 122–126.
32. Наседкин А. В., Наседкина А. А., Рыбьянец А. Н. Численное исследование влияния жесткости металлизации поверхности пор на свойства микропористой пьезокерамики, полученной методом транспорта металлосодержащих частиц // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 58–61.
33. Nasedkin A. V. Models and finite element approximations for interacting nanosized piezoelectric bodies and acoustic medium // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1798. – P. 020181-1–020181-7. – DOI: 10.1063/1.4975643.
34. Nasedkin A., Nasedkina A., Rybyanets A. Finite element simulation of effective properties of microporous piezoceramic material with metallized pore surfaces // *Ferroelectrics*. – 2017. – Vol. 508. – P. 100–107. – DOI: 10.1080/00150193.2017.1289569.
35. Nasedkin A. V., Nasedkina A. A., Rybyanets A. N. Mathematical modeling and computer design of piezoceramic materials with random arrangement of micropores and metallized pore surfaces // *Proceedings of the 2016 International Conference on “Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications”* / ed. by I. A. Parinov, S.-H. Chang, M. A. Jani. – New York : Nova Science Publishers, 2017. – Ch. 54. – P. 385–392.
36. Nasedkin A. V., Nasedkina A. A., Rybyanets A. N. Modeling and computer design of piezoceramic materials with stochastic microporous structure and local alloying pore surfaces // *Poromechanics VI : proceedings of the Sixth Biot Conference on Poromechanics, July 9–13, 2017, Paris, France* / ed. by M. Vandamme, P. Dangla, J.-M. Pereiram, S. Ghabezloo. – Reston, Virginia, USA : ASCE, 2017. – P. 724–731. – DOI: 10.1061/9780784480779.089.
37. Nan C. W., Weng G. J. Influence of polarization orientation on the effective properties of piezoelectric composites // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88, no. 1. – P. 416–423. – DOI: 10.1063/1.373675.
38. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела. – М. : Наука, 1977. – 416 с.
39. Nasedkin A. V., Nasedkina A. A., Rajagopal A. Finite Element Analysis of Cymbal Transducer from Porous Piezoceramics PZT-4 with Various Material Properties // *Advanced Materials. PHENMA 2017 : proceedings of the International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications* / ed. by I. A. Parinov, S.-H. Chang, V. K. Gupta. – Ser. Springer Proceedings in Physics. – Vol. 207. – Heidelberg, New York, Dordrecht, London : Springer Cham, 2018. – DOI: 10.1007/978-3-319-78919-4_42.

40. Wang K. F., Wang B. L., Kitamura T. A review on the application of modified continuum models in modeling and simulation of nanostructures // Acta Mech. Sin. – 2016 – Vol. 32, no 1. – P. 83–100. – DOI: 10.1007/s1040-9-015-0508-4.



Received: 31.08.2018
Revised: 24.09.2018
Accepted: 19.10.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.057-063

A PROCEDURE FOR ONLINE INVESTIGATION OF DEUTERIUM DIFFUSION IN MATERIALS

O. A. Nefedova^{1, a)*} and V. B. Vykhodets²

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russian Federation*

²*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation*

^{a)}  <https://orcid.org/0000-0003-1163-6699>,  nefedova@imach.uran.ru;

*Corresponding author. E-mail: nefedova@imach.uran.ru
Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russian Federation
Tel.: +7 (343) 362–30–22

The work summarizes the application of online nuclear reaction analysis to the study of deuterium diffusion in materials. Two types of the internal diffusion source formed by the mechanism of ion implantation are considered. In one case, a deuterium solid solution is formed in the sample during implantation; in the other case, deuteride is formed. The formulation of the diffusion boundary value problem and the analytical solution are written for both cases. Simulation calculations are carried out and a criterion is constructed for identifying the diffusion source type and choosing an adequate scheme of experimental data processing. The application of the criterion in the study of deuterium diffusion in nickel and sodium samples is described.

Keywords: deuterium diffusion, internal source, deuterium solid solution, deuteride, nuclear reaction analysis, diffusion boundary value problem, analytical solution.

Acknowledgements

The work was performed within the state assignment from FASO Russia (theme Spin, No. 01201463330) and partially supported by RFBR (project No. 17-03-00101).

References

1. Messer R., Blessing A., Dais S., Hupfel D., Majer G., Schmidt C., Seeger A., Zag W. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Hydrogen Diffusion, Trapping, and Site Occupation in Metals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1986, vol. 2, pp. 61–119. DOI: https://doi.org/10.1524/zpch.1986.1986.Suppl_2.061.
2. Qi Zh., Vukl J., Lüsser R., Wenzl H. Tritium diffusion in V, Nb and Ta. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1983, vol. 13, num. 10, pp. 2053–2062. DOI: <https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/10/015>.
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 La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-δ} and BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} at room temperature. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 263, pp. 152–156. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.06.003.
4. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Nefedova O.A. Application of Nuclear Reaction Analysis to Studying Hydrogen Diffusion and Nonstoichiometry in Metal Oxides. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 31–44. Available at: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_57.html

5. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Gorelov V.P., Balakireva V.B., Vykhodets E.V., Obukhov S.I. Hydrogen isotope exchange in proton-conducting oxides during proton and deuteron irradiation. *JETP Letters*, 2013, vol. 97, iss. 11, pp 624–627. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364013110106>.
6. 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).
7. Crank J. *The mathematics of diffusion*. London, Oxford University Press Publ., 1975, 414 p. ISBN 0-19-853344-6.
8. Carslaw H.S., Jaeger J.C. *Conduction of Heat in Solids*. London, Oxford University Press Publ., 1959, 510 p. ISBN-10: 0198533039, ISBN-13: 978-0198533030.
9. SRIM–The Stopping and Ranges of Ions in Matter. Available at: <http://www.srim.org>.

Подана в журнал: 31.08.2018
УДК 544.6:544.16:517.958
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.057-063

МЕТОДИКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ ДЕЙТЕРИЯ В МАТЕРИАЛАХ В РЕЖИМЕ ОН-ЛАЙН

О. А. Нефедова^{1, а)*}, В. Б. Выходец²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов им. М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

а)  <https://orcid.org/0000-0003-1163-6699>,  nefedova@imach.uran.ru;

*Ответственный автор. Электронная почта: nefedova@imach.uran.ru
Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 362–30–22

В работе выполнено обобщение применения ускорительной методики ядерных реакций в режиме он-лайн для исследования диффузии дейтерия в материалах. Рассмотрены два типа внутреннего источника диффузии, сформированного по механизму ионной имплантации. В первом случае во время имплантации в образце образуется твердый раствор дейтерия, а во втором случае – дейтерид. Для обоих случаев записаны постановка краевой задачи диффузии и соответствующее аналитическое решение. Проведены модельные расчеты и построен критерий для идентификации типа диффузионного источника и выбора адекватной схемы обработки опытных данных. Описано применение критерия при исследовании диффузии дейтерия в образцах никеля и натрия.

Ключевые слова: диффузия дейтерия, внутренний источник, твердый раствор дейтерия, дейтерид, ядерный микроанализ, краевая задача диффузии, аналитическое решение.

1. Введение

Данные по диффузии изотопов водорода в металлах представляют большой интерес для теории диффузии, атомной и водородной энергетики, материаловедения, катализа и многих других отраслей науки и техники. Это связано с наибольшей среди всех элементов скоростью диффузии водорода в твердых телах, с его участием во многих природных и технологических процессах, с важной ролью квантовых эффектов при диффузии изотопов водорода, с наличием у водорода трех изотопов с сильно различающимися массами, что является базой для получения данных по изотопным эффектам при диффузии. Особенностью работ по диффузии водорода в металлах является наличие большого числа экспериментальных методик. В их число входят прямые методы определения коэффициентов диффузии D , основанные на измерении зависимости концентрации атомов $c(x,t)$ от координаты x в образце и времени отжига t , а также непрямые методы, например, ядерный магнитный резонанс, квазистатический и динамический эффекты Горского, магнитное последствие, электросопротивление, квазиупругое рассеяние нейтронов, Мессбауэровская спектроскопия и т. д. Несмотря на это в литературе полностью отсутствуют опытные данные по диффузии изотопов водорода в щелочных металлах в большинстве щелочноземельных, в металлах с низкой растворимостью водорода, почти во всех металлах при криогенных температурах. Связано это с тем, что такие металлы являются неудобными объектами для исследования диффузии водорода, в них, например, сложно ввести атомы водорода или, напротив, избежать образование гидридов и т. д.

В работе [1] для исследования диффузии одного из изотопов водорода – дейтерия – была предложена ускорительная методика ядерных реакций в режиме он-лайн – NRAOL. При ее использовании образец размещается в вакуумной камере ускорительной установки, его температура поддерживается постоянной и осуществляется непрерывное облучение образца дейтронами. При облучении происходит формирование внутреннего источника диффузии атомов дейтерия в образце по механизму ионной имплантации, диффузия атомов дейтерия из этого источника к поверхности и вглубь образца, и в режиме он-лайн проводятся измерения концентрационного профиля $c(x,t)$ с помощью ядерной реакции ${}^2\text{H}(d, p){}^3\text{H}$. С помощью методики NRAOL измерения коэффициентов диффузии дейтерия в принципе могут быть выполнены для любых материалов при любых температурах, при которых возможен отжиг образцов в высоком вакууме. В работе [1] принималось, что при ионной имплантации образуются только твердые растворы дейтерия в образце, однако при ионной имплантации могут образоваться также дейтериды металла. Цель настоящей работы – разработка методики NRAOL для общего случая.

2. Краевая задача диффузии для методики NRAOL

Рассмотрим краевую задачу диффузии дейтерия для полуограниченного образца $0 < x < \infty$, внутри которого непрерывно действует источник диффузии. Предположим, что при имплантации на глубине $x = x_0$ могут быть сформированы два типа внутреннего источника диффузии: 1 – твердый раствор дейтерия в образце, 2 – дейтерид. В первом случае диффузия дейтерия будет осуществляться из бесконечно тонкого слоя к облучаемой и необлучаемой поверхностям образца, при этом концентрация дейтерия на глубине $x = x_0$ будет возрастать со временем t облучения образца. Во втором случае концентрация дейтерия c^* на глубине $x = x_0$ не будет зависеть от времени t , она будет равна концентрации дейтерия в твердом растворе, находящемся в равновесии с дейтеридом. В общем случае концентрация c^* является функцией температуры образца. Можно ожидать, что реализация того или иного типа внутреннего источника диффузии будет зависеть от материала образца, его температуры и плотности тока пучка ускорителя. При втором типе диффузионного источника атомы дейтерия диффундируют в обоих направлениях от слоя дейтерида к облучаемой и необлучаемой поверхности образца. Отметим, что в рамках методики NRAOL информация о профилях $c(x,t)$ для обоих типов диффузионного источника может быть получена только для глубин $x < x_0$.

Запишем постановку краевой задачи для источника диффузии первого типа. В этом случае диффузия протекает из бесконечно тонкого слоя, расположенного на глубине $x = x_0$, и действие источника постоянной мощности w , помещенного на глубину $x = x_0$, моделирует функция $f(x, t) = w\delta(x-x_0)$, где $\delta(x-x_0)$ – дельта-функция Дирака. Если принять, что радиационные дефекты не влияют на коэффициенты диффузии, т.е. в облучаемой и необлучаемой зонах коэффициенты диффузии одинаковы и равны D , то уравнение, описывающее процесс диффузии, имеет вид:

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

Используем следующие краевые условия задачи:

$$c(x,0) = 0; \quad \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad c(\infty, t) = 0. \quad (2)$$

Они предполагают отсутствие атомов дейтерия в образце до облучения и нулевой поток атомов дейтерия через облучаемую поверхность образца.

Краевая задача (1), (2) была решена в работе [1] с применением подхода [2], при котором непрерывно действующий источник диффузии имитировался серией мгновенных источников, а распределение $c(x,t)$, соответствующее непрерывно действующему источнику, рассматривалось как суперпозиция решений, соответствующих мгновенным источникам. В результате было получено аналитическое выражение для распределения концентрации дейтерия в образце:

$$c(x, t) = \frac{w}{2D} \left((x - x_0) \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{sgn}(x - x_0) \right) + (x + x_0) \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) - 1 \right) \right) + w \sqrt{\frac{t}{D\pi}} \left(\exp \left(\frac{xx_0}{Dt} \right) + 1 \right) \exp \left(-\frac{(x + x_0)^2}{4Dt} \right); \operatorname{sgn}(x - x_0) = \begin{cases} 1, & x > x_0, \\ -1, & x < x_0. \end{cases} \quad (3)$$

Для источника второго типа задача сводится к решению дифференциального уравнения диффузии в ограниченном слое $0 < x < x_0$

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}, t > 0, 0 < x < x_0. \quad (4)$$

Дополним задачу (4) краевыми условиями

$$c(x, 0) = 0; \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, c(x_0, t) = c^*. \quad (5)$$

Будем искать решение с помощью метода разделения переменных (метод Фурье) [3]. Поскольку применение этого метода требует однородных граничных условий, то сделаем в уравнениях (4), (5) замену переменной $u(x, t) = c(x, t) - c^*$ и перейдем к вспомогательной задаче

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}, t > 0, 0 < x < x_0 \quad (4a)$$

со следующими краевыми условиями:

$$u(x, 0) = -c^*; \left. \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, u(x_0, t) = 0. \quad (5a)$$

Применим к решению (4a), (5a) метод разделения переменных и найдем решение вспомогательной задачи в виде ряда:

$$u(x, t) = \frac{4c^*}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp \left(-\frac{D\pi^2(2n-1)^2}{4l^2} t \right) \cos \frac{\pi(2n-1)x}{2l}. \quad (6a)$$

С учетом проведенной выше замены переменных запишем решение исходной задачи (4) и (5):

$$c(x, t) = c^* \left(1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp \left(-\frac{D\pi^2(2n-1)^2}{4l^2} t \right) \cos \frac{\pi(2n-1)x}{2l} \right). \quad (6)$$

Таким образом, в общем случае, применяя методику NRAOL, следует принимать во внимание существование двух выражений (3) и (6) для определения коэффициентов диффузии дейтерия, и актуальной задачей является разработка критерия для выбора адекватного алгоритма. Для получения информации по этому вопросу выполним модельные расчеты с помощью выражений (3) и (6). При их проведении были использованы следующие значения параметров: $x_0 = 14,85\mu\text{м}$; $x = 12,1\mu\text{м}$; $c^* = 5 \cdot 10^{25} \text{ат/м}^3$; $D_1 = 10^{-12} \text{м}^2/\text{с}$; $D_2 = 10^{-13} \text{м}^2/\text{с}$; $D_3 = 10^{-14} \text{м}^2/\text{с}$. Они соответствовали применению методики NRAOL для исследования диффузии дейтерия в натрии при энергии ускоренных дейтронов 650 кэВ. Для других металлов должны быть использованы другие характерные значения соответствующих параметров.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены графики, характеризующие рассчитанные по формуле (3) временные зависимости концентрации дейтерия на глубине $x = 12,1$ мкм для трех значений коэффициента диффузии $D_1 > D_2 > D_3$.

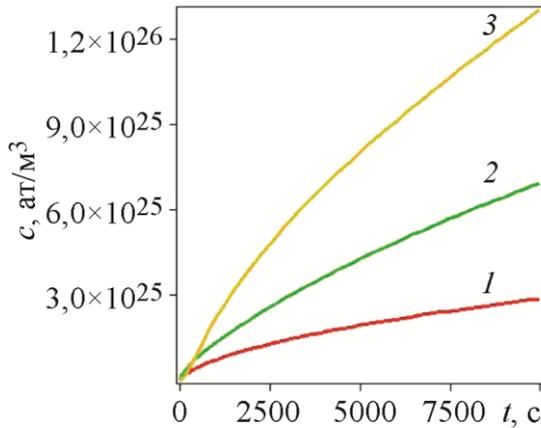


Рис. 1. Изменение концентрации дейтерия во времени на глубине 12,1 мкм для аналитического решения (3).

Кривые 1, 2 и 3 соответствуют коэффициентам диффузии: 1 – $D_1 = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, 2 – $D_2 = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, 3 – $D_3 = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$

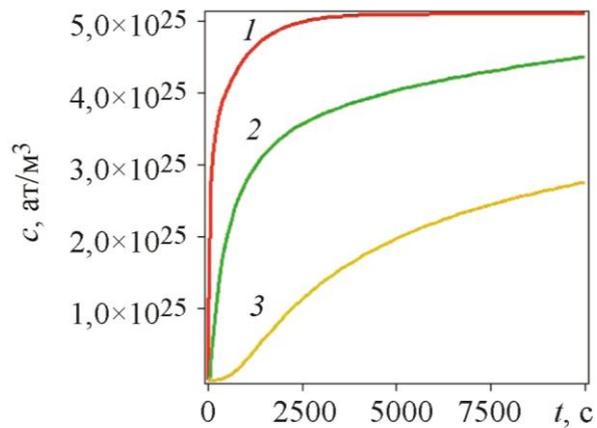


Рис. 2. Изменение концентрации дейтерия во времени на глубине $x = 12,1$ мкм для аналитического решения (6).

Кривые 1, 2 и 3 соответствуют коэффициентам диффузии: 1 – $D_1 = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, 2 – $D_2 = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, 3 – $D_3 = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$

Для сравнения, на рис. 2 приведены расчетные временные зависимости концентрации дейтерия на глубине $x = 12,1$ мкм для D_1, D_2, D_3 , построенные с помощью аналитического решения (6).

Из рис. 1 и 2 видно, что кривые, характеризующие изменение концентрации дейтерия во времени, при увеличении коэффициента диффузии ведут себя различным образом в зависимости от типа диффузионного источника. Для источника первого типа, когда при имплантации на глубине $x = x_0$ в образце образуется твердый раствор дейтерия в материале, более высоким значениям коэффициента диффузии для одних и тех же моментов времени будут соответствовать меньшие значения концентрации дейтерия. Из рис. 1 видно, что это будет иметь место при больших временах облучения образца. Для источника второго типа, когда при имплантации на глубине $x = x_0$ в образце образуется дейтерид, напротив, более высоким значениям коэффициентов диффузии будут соответствовать более высокие значения концентрации дейтерия. Это будет иметь место при любых временах облучения образцов.

С учетом результатов этих модельных расчетов может быть сформулирован критерий для идентификации типа диффузионного источника и, как следствие, осуществлен выбор выражения $c(x,t)$, которое должно быть использовано при математической обработке опытных данных. Из рис. 1 и 2 следует, что для идентификации типа диффузионного источника измерения зависимости $c(t)$ должны быть выполнены при близких значениях силы тока пучка для двух температур T_1 и T_2 , которые не сильно отличаются друг от друга. Если будет установлено, что для одних и тех же моментов времени при $T_1 < T_2$ выполняется соотношение $c(T_1) < c(T_2)$, то в диапазоне температур T_1 и T_2 функционирует источник диффузии второго типа, при котором во время имплантации на глубине $x = x_0$ в образце образуется дейтерид. Напротив, если $T_1 < T_2$, но выполняется противоположное соотношение $c(T_1) > c(T_2)$, то в диапазоне температур T_1 и T_2 функционирует источник первого типа, при котором во время имплантации на глубине $x = x_0$ в образце образуется твердый раствор дейтерия в металле.

Этот критерий был апробирован при применении методики NRAOL для обработки опытных данных при исследовании диффузии дейтерия в никеле и натрия. Было установлено,

что в никеле при всех температурах функционировал источник диффузии, при котором во время имплантации формировались твердые растворы дейтерия в металле. В натрии имела место более сложная ситуация: при очень низких температурах $T < -70$ °C функционировал источник, при котором на глубине $x = x_0$ в образце формировался дейтерид, а при температурах $T > -50$ °C – твердый раствор дейтерия в натрии.

4. Заключение

Разработан обобщенный вариант методики ядерных реакций в режиме он-лайн (NRAOL) для исследования диффузии дейтерия в материалах и сформулирован критерий для обработки опытных данных. Предметом анализа в работе был выбор краевых условий диффузионной задачи при обработке опытных диффузионных данных, рассмотрены два типа внутреннего источника диффузии, сформированного при имплантации ионов дейтерия в образцы: твердый раствор дейтерия и дейтерид. Было установлено, что достаточным критерием для выбора адекватной схемы обработки опытных данных является разность концентраций дейтерия на определенной глубине в образце при двух различных температурах образца. Ее положительное или отрицательное значение однозначно соответствует одному из двух типов источников диффузии. Результаты выполненного исследования подтвердили, что с помощью методики NRAOL измерения коэффициентов диффузии дейтерия могут быть выполнены в металлах, в которых дейтерий практически нерастворим и которые разрушаются при отжигах в водороде. Единственным ограничением при применении методики NRAOL является возможность проведения диффузионных отжигов образцов в высоком вакууме.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАСО России (тема «Спин» № 01201463330) и частично поддержана РФФИ (проект № 17-03-00101).

Литература

1. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Hydrogen Diffusion, Trapping, and Site Occupation in Metals / R. Messer, A. Blessing, S. Dais, D. Hüpfel, G. Majer, C. Schmidt, A. Seeger, W. Zag // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – 1986. – Vol. 2. – P. 61–119. – DOI: https://doi.org/10.1524/zpch.1986.1986.Suppl_2.061.
2. Tritium diffusion in V, Nb and Ta / Zh. Qi, J. Vůlk, R. Lösser, H. Wenzl // Journal of Physics F: Metal Physics – 1983. – Vol. 13, num. 10 – P. 2053–2062. – DOI: <https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/10/015>.
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. Stroeva, 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. Vykhodets V. B., Kurennykh T. E., Nefedova O. A. Application of Nuclear Reaction Analysis to Studying Hydrogen Diffusion and Nonstoichiometry in Metal Oxides // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 5. – P. 31–44. – URL: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_57.html
5. Hydrogen isotope exchange in proton-conducting oxides during proton and deuteron irradiation / V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, E. V. Vykhodets, S. I. Obukhov // JETP Letters. – 2013. – Vol. 97, iss. 11. – P. 624–627. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364013110106>.
6. Карташов Э. М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М. : Высш. шк., 2001. – 550 с. – ISBN 5–06–004091–7.
7. Crank J. The Mathematics of Diffusion. – London : Oxford University Press, 1975. – 414 p. – ISBN 0-19-853344-6.
8. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. – London : Oxford University Press, 1959. – 510 p. – ISBN-10: 0198533039, ISBN-13: 978–0198533030.
9. SRIM–The Stopping and Ranges of Ions in Matter [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.srim.org> (дата обращения: 02.04.2018).



Received: 31.08.2018

Revised: 27.09.2018

Accepted: 19.10.2018

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.064-073

A PROCEDURE FOR STUDYING THE EFFECT OF RADIATION DEFECTS ON THE DIFFUSION COEFFICIENTS OF DEUTERIUM IN METALS

O. A. Nefedova^{1, a)*}, V. B. Vykhodets², and T. E. Kurennykh²

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation*

²*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation*

a)  <https://orcid.org/0000-0003-1163-6699>,  nefedova@imach.uran.ru;

*Corresponding author. E-mail: nefedova@imach.uran.ru

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russian Federation
Tel.: +7 (343) 362 30 22

The paper proposes and examines an approach to the investigation of the effect of radiation defects on the diffusion coefficients of deuterium in metals with the application of the online nuclear reaction analysis technique (NRAOL). In the development of the method, an assumption was used that the diffusion system is described by two different values of the diffusion coefficients of deuterium, corresponding to the irradiated and unirradiated regions of the sample. The diffusion boundary value problem is formulated and the analytical expression for the calculation of deuterium concentration in the sample is obtained. The simulation calculations are carried out; the depth and time dependences of deuterium concentration in the sample are constructed. A computational algorithm based on the least squares method is developed in order to investigate the effect of radiation defects on the diffusion coefficients of deuterium by NRAOL. Numerical calculations are performed for samples of nickel and sodium by an algorithm-based computer program.

Keywords: deuterium diffusion, metals, nuclear reaction analysis, radiation defects, diffusion boundary value problem, analytical solution.

Acknowledgment

The work was performed within the state assignment from FASO Russia (theme Spin, No. 01201463330) and partially supported by RFBR (project No. 17-03-00101).

References

1. Ishikava T., Mclellan R.B. The low-temperature diffusion of Hydrogen through annealed, quenched and aged gold. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1985, vol. 46, iss. 12, pp. 1393–1396. DOI: [10.1016/0022-3697\(85\)90078-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90078-2).
2. Ishikava T., Mclellan R.B. The G.P. zones in Al-Cu alloys–I. *Acta Metallurgica*, 1985, vol. 33, iss. 11, pp. 1945–1955. DOI: [10.1016/0001-6160\(85\)90117-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90117-8).
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 La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-δ} and BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} at room temperature. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 263, pp. 152–156. DOI: [10.1016/j.ssi.2014.06.003](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.06.003).
4. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Nefedova O.A. Application of Nuclear Reaction Analysis to Studying Hydrogen Diffusion and Nonstoichiometry in Metal Oxides. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 31–44. Available at: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_57.html

5. Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti* [Heat Conduction Theory]. M., Vysshaya Shkola Publ., 1967, 600 p. (In Russian).
6. Carslaw H.S., Jaeger J.C. *Conduction of Heat in Solids*. London, Oxford University Press Publ., 1959, 510 p. ISBN-10: 0198533039, ISBN-13: 978-0198533030.
7. G. Doetsch. *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation und der Z-Transformation*. München, Wien, Oldenbourg Publ., 1989, 256 p. ISBN-10: 3486213105, ISBN-13: 9783486213102.
8. Lobanov M.L., Zorina M.A. *Metody opredelenia koeffitsientov diffuzii* [Diffusion Coefficient Determination Methods]. Ekaterinburg, Ural University Publ, 2017, 100 p. (In Russian).

Подана в журнал: 31.08.2018
УДК 544.6:544.16:517.958
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.064-073

МЕТОДИКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ДЕЙТЕРИЯ В МЕТАЛЛАХ

О. А. Нефедова^{1, а)*}, В. Б. Выходец^{2, б)}, Т. Е. Куренных^{2, в)}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов им. М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

а)  <https://orcid.org/0000-0003-1163-6699>, б)  nefedova@imach.uran.ru;

* Ответственный автор. Электронная почта: nefedova@imach.uran.ru
Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 362–30–22

В работе предложен и апробирован подход для исследования влияния радиационных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия в металлах с использованием методики ядерных реакций в режиме он-лайн (NRAOL). При разработке метода было использовано предположение о том, что диффузионная система описывается двумя отличающимися друг от друга значениями коэффициентов диффузии дейтерия, которые соответствуют облучаемой и необлучаемой зонам образца. Сформулирована краевая задача диффузии и получено аналитическое выражение для расчета концентрации дейтерия в образце. Выполнены модельные расчеты и построены зависимости концентрации дейтерия от глубины в образце и от времени. На основе метода наименьших квадратов разработан вычислительный алгоритм для исследования влияния радиационных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия в рамках методики NRAOL. Для образцов никеля и натрия проведены численные расчеты с помощью компьютерной программы, созданной на базе алгоритма.

Ключевые слова: диффузия дейтерия, металлы, ядерный микроанализ, радиационные дефекты, краевая задача диффузии, аналитическое решение.

1. Введение

Предметом работы является разработка методики для исследования влияния точечных дефектов на коэффициенты диффузии D водорода в металлах. Эта задача представляет большой интерес для теории диффузии и практических приложений, поскольку водород участвует во многих технологических процессах и часто необходимы данные по диффузии водорода в металлах, подвергнутых пластической деформации, радиационному облучению и термической обработке. В литературе большинство данных по этому вопросу получено, когда были разработаны методики для измерения коэффициентов диффузии водорода, при применении которых отжиги образцов проводились не в газообразном водороде, а в жидких электролитах. Такие методики позволяли проводить измерения D при низких по диффузионным масштабам температурах, они составляли от единиц до нескольких десятков °С. С помощью электролитической методики в работе [1] были выполнены измерения D в интервале температур от 5 до 60 °С в отожженных образцах золота и закаленных с высоких температур, в закаленных образцах значения D были в 5–6 раз ниже, чем в отожженных. Эти результаты получили простую трактовку: в закаленных образцах содержатся точечные дефекты, в частности вакансии, они служили ловушками для атомов водорода, что приводило к уменьшению значений D . Аналогичные исследования проводились также в платине, меди и серебре [2]. В целом в перечисленных работах было констатировано, что использованный

подход не привел к получению однозначной информации: результаты различных работ противоречили друг другу, в том числе были получены данные, свидетельствующие о том, что в пределах погрешности экспериментов не наблюдалось влияния точечных дефектов на коэффициенты диффузии водорода в металлах.

В настоящей работе предлагается альтернативный подход для исследования этого эффекта. Он основан на применении методики ядерных реакций в режиме он-лайн для исследования диффузии дейтерия в материалах [3]. При использовании NRAOL производится непрерывное облучение образцов ускоренными дейтронами и в режиме реального времени осуществляется наблюдение за диффузией имплантированных атомов дейтерия. Отметим два обстоятельства, по которым методика NRAOL является перспективной для исследования влияния точечных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия: во-первых, при функционировании NRAOL в образце создаются точечные радиационные дефекты и, во-вторых, эта методика применима для исследования диффузии в металлах при очень низких температурах, в том числе криогенных. Последнее обстоятельство представляется принципиальным, так как во многих металлах точечные дефекты отжигаются в районе комнатной температуры.

2. Постановка краевой задачи диффузии

Рассмотрим одномерную краевую задачу диффузии дейтерия в полуограниченном образце $0 < x < \infty$. При применении методики NRAOL диффузия атомов дейтерия в образце протекает из бесконечно тонкого слоя с глубиной залегания $x = x_0$, на которой ускоренные дейтроны полностью теряют свою кинетическую энергию. Диффузия осуществляется к левой (облучаемой) и правой (необлучаемой) границам образца, это происходит при непрерывном функционировании источника постоянной мощности, расположенного на глубине $x = x_0$. Будем полагать, что радиационные дефекты, оказывающие влияние на коэффициенты диффузии, существуют только в зоне образца, расположенной слева от источника диффузии. Дополнительно постулируем, что диффузионная система описывается всего двумя отличающимися друг от друга значениями коэффициентов диффузии дейтерия: D_1 и D_2 , которые соответствуют облучаемой ($0 < x < x_0$) и необлучаемой ($x_0 < x < \infty$) зонам образца. Каждый из этих коэффициентов диффузии будем считать не зависящим от координаты x и времени t облучения образца. Соответствующие концентрационные профили атомов дейтерия в левой и правой зонах образца обозначим $c_1(x, t)$ и $c_2(x, t)$. Для получения данных о влиянии радиационных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия требуется найти решение следующей системы уравнений диффузии:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1(x, t)}{\partial x^2}, & t > 0, 0 < x < x_0, \\ \frac{\partial c_2(x, t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2(x, t)}{\partial x^2} + f(x, t), & t > 0, x_0 < x < \infty. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь функция $f(x, t) = w \delta(x - (x_0 + \epsilon))$ описывает работу источника постоянной мощности w ; $\delta(x - (x_0 + \epsilon))$ – дельта-функция Дирака; $\epsilon > 0$ – бесконечно малая величина.

Начальное условие задачи предполагает отсутствие дейтерия в образце до облучения

$$c_1(x, 0) = c_2(x, 0) = 0. \quad (2)$$

Граничные условия запишем в виде:

$$\left. \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (3)$$

$$c_2(\infty, t) = 0; \quad (4)$$

$$c_1(x_0, t) = c_2(x_0, t), \quad D_1 \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_0} = D_2 \frac{\partial c_2(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_0}, \quad (5)$$

они соответствуют отражающему свойству левой границы образца, значительной удаленности от источника правой границы образца, а также равенству концентраций и потоков ионов дейтерия по обе стороны от границы раздела двух областей.

Аналитические выражения для концентрационных профилей $c_1(x, t)$ и $c_2(x, t)$ задачи (1)–(5) найдем, используя метод интегрального преобразования Лапласа [4].

3. Решение краевой задачи диффузии

Применим преобразования Лапласа относительно переменной t $c_{Li}(x, s) = \int_0^\infty c_i(x, t) \exp(-st) dt$ ($i = 1, 2$) к системе уравнений (1), т. е. умножим правые и левые части уравнений системы на $\exp(-st)$ и проинтегрируем по t в пределах от нуля до бесконечности. В результате вместо системы дифференциальных уравнений в частных производных относительно оригиналов функций $c_1(x, t)$ и $c_2(x, t)$ получим вспомогательную систему обыкновенных дифференциальных уравнений для изображений функций $c_{L1}(x, s)$ и $c_{L2}(x, s)$:

$$\begin{cases} \frac{d^2 c_{L1}(x, s)}{dx^2} - \frac{s}{D_1} c_{L1}(x, s) = 0, \quad t > 0, \quad 0 < x < x_0, \\ \frac{d^2 c_{L2}(x, s)}{dx^2} - \frac{s}{D_2} c_{L2}(x, s) + \frac{w}{D_2 s} \delta(x - (x_0 + \varepsilon)) = 0, \quad t > 0, \quad x_0 < x < \infty, \quad \varepsilon \rightarrow +0. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь переменная s играет роль параметра, от которого зависит решение.

Преобразуем аналогичным образом начальное (2) и граничные (3)–(5) условия задачи и получим краевые условия для изображений:

$$c_{L1}(x, 0) = c_{L2}(x, 0) = 0; \quad (7)$$

$$\frac{dc_{L1}(0, s)}{dx} \Big|_{x=0} = 0; \quad (8)$$

$$c_{L2}(\infty, s) = 0; \quad (9)$$

$$c_{L1}(x_0, s) = c_{L2}(x_0, s), \quad D_1 \frac{dc_{L1}(x, s)}{dx} \Big|_{x=x_0} = D_2 \frac{dc_{L2}(x, s)}{dx} \Big|_{x=x_0}. \quad (10)$$

Решение задачи (6) для изображений функций при условиях (7) и (9) имеет вид:

$$c_{L1}(x, s) = A \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_1}} x\right) + B \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_1}} x\right); \quad (11)$$

$$c_{L2}(x, s) = C \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_2}} x\right) + \hat{c}_{L2}(x, s). \quad (12)$$

Здесь A, B, C – постоянные, зависящие от параметра s ; $\hat{c}_{L2}(x, s)$ – частное решение неоднородного уравнения системы (6), определяемое выражением

$$\hat{c}_{L2}(x, s) = \frac{w}{2s\sqrt{sD_2}} \theta((x_0 + \varepsilon) - x) \left(\exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_2}}(x - x_0)\right) - 1 \right) \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_2}}(x - x_0)\right),$$

где $\theta(y) = \begin{cases} 0, & y < 0, \\ 1, & y \geq 0. \end{cases}$ – функция Хевисайда.

Постоянные A, B, C найдем из граничных условий (8) и (10). После нахождения и подстановки выражений для A, B, C в выражения (11), (12) устремим ε к нулю и учтем, что $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \hat{c}_{L2}(x, s) = 0$, так как $\theta(x_0 - x) = 0$ при $x > x_0$. В результате получим решение вспомогательной системы уравнений

$$c_{L1}(x, s) = \frac{w}{s\sqrt{s}} \frac{\left[\exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_1}}(x_0 + x)\right) + \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_1}}(x_0 - x)\right) \right]}{\left[(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}) \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_1}}x_0\right) + (\sqrt{D_2} - \sqrt{D_1}) \right]}; \quad (13)$$

$$c_{L2}(x, s) = \frac{w}{s\sqrt{s}} \frac{\exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_2}}(x_0 - x)\right) \left(1 + \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_1}}x_0\right) \right)}{\left[(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}) \exp\left(2\sqrt{\frac{s}{D_1}}x_0\right) + (\sqrt{D_2} - \sqrt{D_1}) \right]}. \quad (14)$$

Для того чтобы записать решение исходной задачи (1)–(5), необходимо выполнить обратное преобразование Лапласа, т. е. перейти от изображений функций к их оригиналам с помощью специальной таблицы изображений из [4]. Следовательно, решение в изображениях необходимо переписать в виде, соответствующем табличному. Для этого умножим числители и знаменатели соотношений (13) и (14) на выражение $(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}) \exp(-2x_0\sqrt{s/D_1})$ и положим $h = (\sqrt{D_1} - \sqrt{D_2})/(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})$. Так как $|h| < 1$, то проведем преобразование на основе разложения

$$\frac{1}{1 - z} = \sum_{n=0}^{\infty} z^n = 1 + z + z^2 + \dots, \text{ если } |z| < 1$$

и получим:

$$c_{L1}(x, s) = \frac{w}{s\sqrt{s}(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})} \sum_{n=0}^{\infty} h^n \left[\exp\left(-\sqrt{s} \frac{x_0(1+2n) - x}{\sqrt{D_1}}\right) + \exp\left(-\sqrt{s} \frac{x_0(1+2n) + x}{\sqrt{D_1}}\right) \right],$$

$$c_{L2}(x, s) = \frac{w}{s\sqrt{s}(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})} \sum_{n=0}^{\infty} h^n \left[\exp\left(-\sqrt{s} \left(\frac{x - x_0}{\sqrt{D_2}} + \frac{2x_0(1+n)}{\sqrt{D_1}} \right) \right) + \exp\left(-\sqrt{s} \left(\frac{x - x_0}{\sqrt{D_2}} + \frac{2x_0n}{\sqrt{D_1}} \right) \right) \right].$$

Далее из таблицы изображений найдем соответствующие оригиналы функций и запишем решение задачи (1)–(5):

$$c_1 = \frac{w}{(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})} \sum_{n=0}^{\infty} h^n \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \left(\exp\left(-\frac{k_1^2}{4t}\right) + \exp\left(-\frac{k_2^2}{4t}\right) \right) - k_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{k_1}{2\sqrt{t}}\right) - k_2 \operatorname{erfc}\left(\frac{k_2}{2\sqrt{t}}\right) \right], \quad (15)$$

$$c_2 = \frac{w}{(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})} \sum_{n=0}^{\infty} h^n \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \left(\exp\left(-\frac{k_3^2}{4t}\right) + \exp\left(-\frac{k_4^2}{4t}\right) \right) - k_3 \operatorname{erfc}\left(\frac{k_3}{2\sqrt{t}}\right) - k_4 \operatorname{erfc}\left(\frac{k_4}{2\sqrt{t}}\right) \right], \quad (16)$$

где $k_1 = (x_0(1+2n) - x)/\sqrt{D_1}$; $k_2 = (x_0(1+2n) + x)/\sqrt{D_1}$; $k_3 = (x - x_0)/\sqrt{D_2} + 2x_0(1+n)/\sqrt{D_1}$; $k_4 = (x - x_0)/\sqrt{D_2} + 2x_0n/\sqrt{D_1}$.

Аналитические выражения (15) и (16) были далее использованы при решении обратной задачи по определению независимых коэффициентов диффузии D_1 и D_2 . При использовании методики NRAOL измерение концентрационных профилей возможно только в левой (облучаемой) зоне образца, и поэтому в работе был разработан метод расчета коэффициентов D_1 и D_2 , основанный на том, что профили в облучаемой и необлучаемой зонах образца связаны друг с другом через граничные условия (5) и общий источник диффузии, расположенный на границе соприкосновения.

4. Модельные расчеты

Для иллюстрации возможностей методики NRAOL выполним модельные расчеты с помощью выражений (15) и (16) зависимостей концентрации дейтерия от глубины в образце и от времени. Значения физических характеристик, используемых в расчетах, соответствовали экспериментальному режиму методики NRAOL для образцов никеля. В соответствии с литературными данными в модельных расчетах принималось, что точечные дефекты приводят к уменьшению коэффициентов диффузии, т.е. $D_1 < D_2$.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации дейтерия от глубины в образце $c(x, t_k)$ ($k = 1, 2, 3$) в фиксированные моменты времени: а) $t_1 = 180$ с; б) $t_2 = 3600$ с; в) $t_3 = 10000$ с. Расчеты были выполнены при следующих значениях параметров: $w = 10^{18} (\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$; $D_1 = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$; $x_0 = 3,15$ мкм. Из результатов модельных расчетов, следует, что расчетные зависимости концентрации дейтерия от глубины в образце, для фиксированного момента времени t_k , обнаруживают максимумы на глубине, равной глубине расположения источника. Кроме того, на всех глубинах концентрации дейтерия возрастали при увеличении времени t_k облучения образца (рис. 1).

На рис. 2, 3 и 4 приведены временные зависимости $c(x^*, t)$ на фиксированных глубинах x^* для различных значений пары коэффициентов диффузии D_1 и D_2 . Для рис. 2 была выбрана глубина вблизи поверхности $x^* = 0,15$ мкм, для рис. 3 – вблизи источника, в необлучаемой области $x^* = 3$ мкм, а для рис. 4 – вблизи источника, в облучаемой области $x^* = 3,3$ мкм. При моделировании принимали следующие значения параметров: $w = 10^{18} (\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$; $x_0 = 3,15$ мкм. Расчетные данные, представленные на рисунках, показывают, что концентрация дейтерия на всех глубинах монотонно возрастает при увеличении времени. При этом вблизи поверхности, на глубине $x^* = 0,15$ мкм, кривые $c(x^*, t)$ характеризуются увеличением производной $dc(x^*, t)/dt$ при возрастании времени для низких значений коэффициентов диффузии $10^{-16} \leq D_1 \leq 10^{-15}$, $10^{-15} \leq D_2 \leq 10^{-14}$ и уменьшением производной $dc(x^*, t)/dt$ для более высоких значений $D_1 = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Вблизи источника, с обеих сторон, наблюдается уменьшение производной $dc(x^*, t)/dt$ при увеличении времени t облучения образцов для всех коэффициентов диффузии из интервала $10^{-16} \text{ м}^2/\text{с} \leq D_1 \leq 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $10^{-15} \text{ м}^2/\text{с} \leq D_2 \leq 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

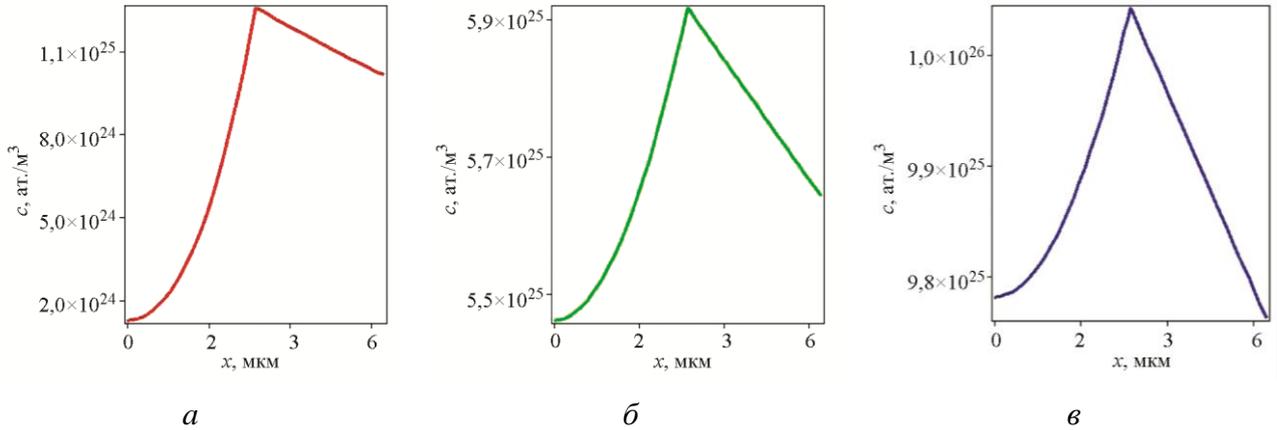


Рис. 1. Расчетные зависимости концентрации дейтерия от глубины в образце в заданные моменты времени: *a* – $t_1 = 180$ с; *б* – $t_2 = 3600$ с; *в* – $t_3 = 10000$ с.

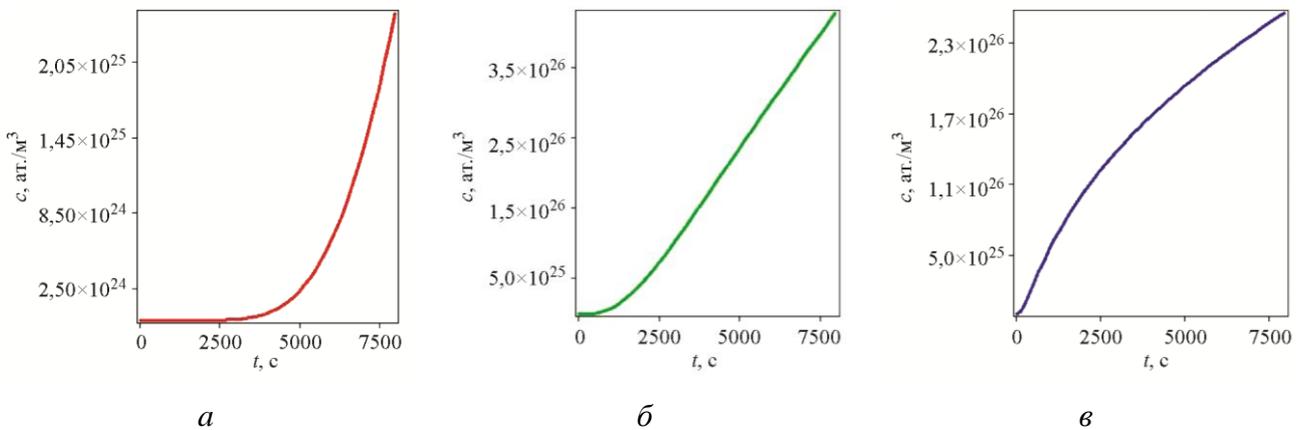


Рис. 2. Расчетные зависимости концентрации дейтерия от времени на глубине 0,15 мкм для различных значений пары коэффициентов диффузии D_1 и D_2 : *a* – $D_1 = 10^{-16}$ м²/с; $D_2 = 10^{-15}$ м²/с; *б* – $D_1 = 10^{-15}$ м²/с; $D_2 = 10^{-14}$ м²/с; *в* – $D_1 = 10^{-14}$ м²/с; $D_2 = 10^{-13}$ м²/с

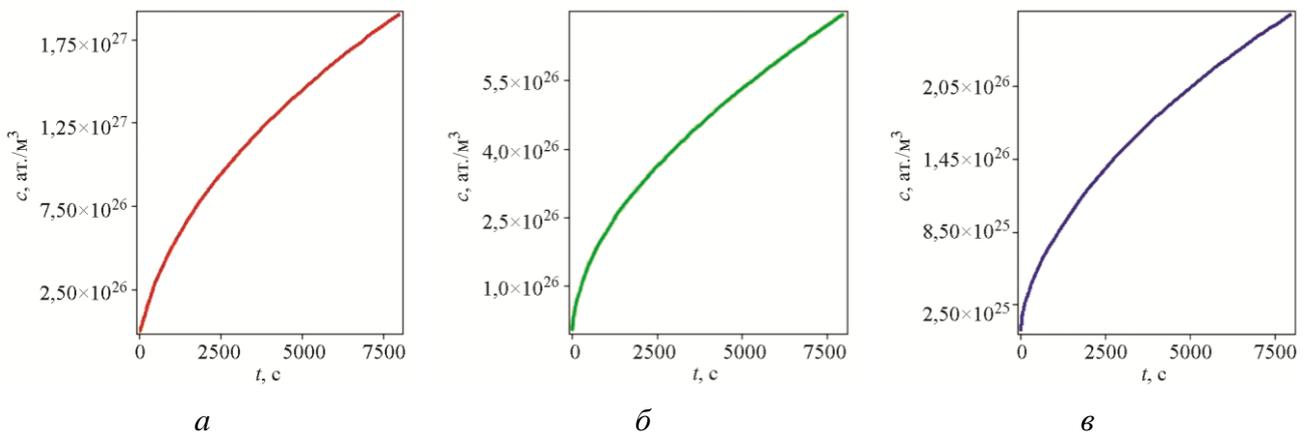


Рис. 3. Расчетные зависимости концентрации дейтерия от времени на глубине 3 мкм для различных значений пары коэффициентов диффузии D_1 и D_2 : *a* – $D_1 = 10^{-16}$ м²/с; $D_2 = 10^{-15}$ м²/с; *б* – $D_1 = 10^{-15}$ м²/с; $D_2 = 10^{-14}$ м²/с; *в* – $D_1 = 10^{-14}$ м²/с; $D_2 = 10^{-13}$ м²/с

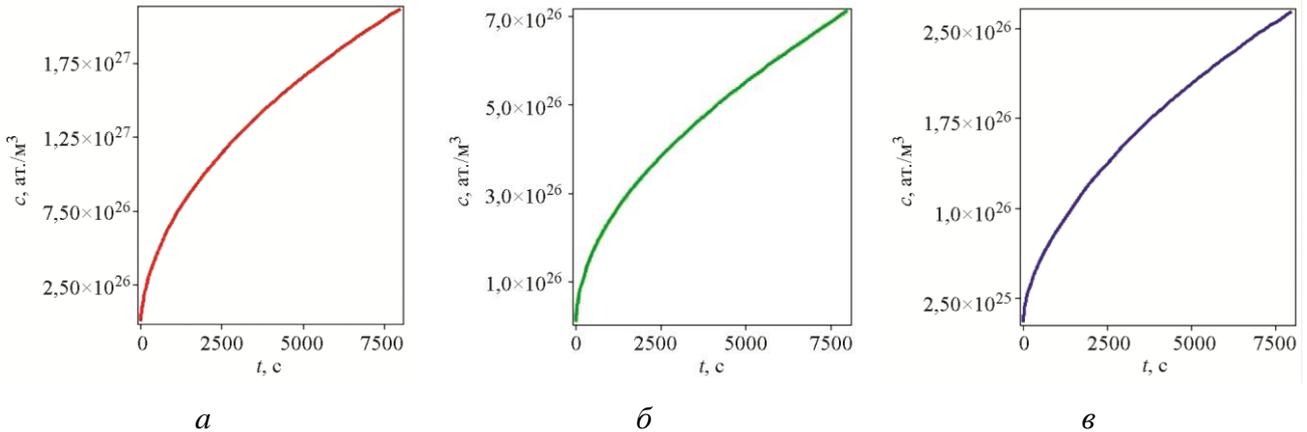


Рис. 4. Расчетные зависимости концентрации дейтерия от времени на глубине 3,3 мкм для различных значений пары коэффициентов диффузии D_1 и D_2 : а – $D_1 = 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$; б – $D_1 = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; в – $D_1 = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$

5. Методика и примеры расчета коэффициентов диффузии в облучаемой и необлучаемой зонах образцов

Исследование влияния радиационных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия в рамках методики NRAOL выполним с использованием вычислительного алгоритма на основе метода наименьших квадратов (МНК). Для этого выполним обработку экспериментальных данных $\tilde{c}(x^*, t_k)$, полученных с помощью методики NRAOL, для концентрационного профиля дейтерия на глубине, меньшей глубины расположения источника диффузии $0 < x^* < x_0$, в различные моменты времени $t_1 < t_2 < t_3 < \dots$. В качестве аппроксимирующей кривой примем аналитическое решение (15) задачи диффузии (1)–(5), а коэффициенты диффузии дейтерия в облучаемой и необлучаемой областях D_1 и D_2 будут служить параметрами метода. Тогда в соответствии с критерием МНК постоянные коэффициенты D_1 и D_2 определим из условия минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных значений от значений, рассчитанных по формуле (15) в заданные моменты времени t_k :

$$\sum_{k=1}^n (\tilde{c}(x^*, t_k) - c_1(x^*, t_k))^2 \rightarrow \min.$$

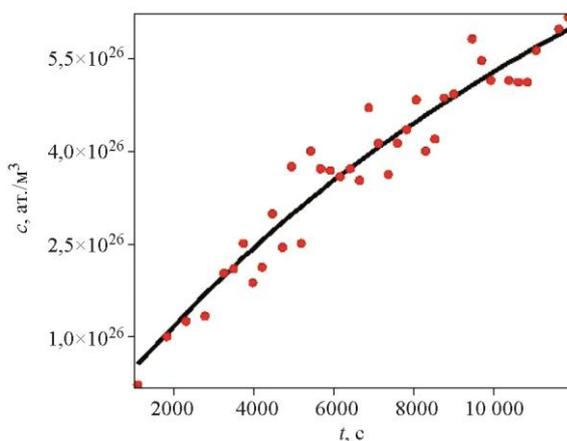


Рис. 5. Аппроксимация экспериментальных данных, полученных для никеля при $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, аналитической зависимостью (15). Точки – экспериментальные данные, кривая – аналитическая зависимость

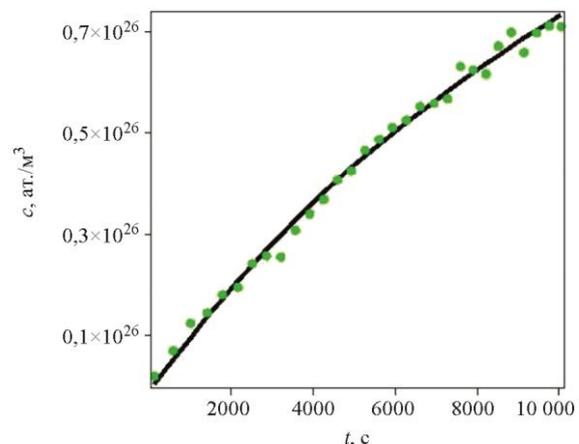


Рис. 6. Аппроксимация экспериментальных данных, полученных для натрия при $T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$, аналитической зависимостью (15). Точки – экспериментальные данные, кривая – аналитическая зависимость

Для верификации метода численные расчеты были проведены для образцов никеля и натрия с помощью компьютерной программы, созданной на базе алгоритма. Отклонения экспериментальных данных от аналитической зависимости (15) составляли 15–20 % и соотносились со средней квадратичной погрешностью измерения концентрационных профилей.

На рис. 5 представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных, полученных для глубины $x^* = 1,45$ мкм во временном интервале $1107 \text{ с} \leq t_k \leq 11845 \text{ с}$ для образцов никеля при температуре $23 \text{ }^\circ\text{C}$, аналитической зависимостью (15). Вычисления проводились при $w = 10^{18} (\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$; $x_0 = 3,15$ мкм. Были получены значения коэффициентов диффузии $D_1 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2/D_1 = 10$. Статистическая погрешность в определении D_1 и D_2 составляла 15 %.

На рис. 6 представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных, полученных для глубины $x^* = 7,8$ мкм во временном интервале $125,5 \text{ с} \leq t_k \leq 10061 \text{ с}$ для образцов натрия при температуре $17 \text{ }^\circ\text{C}$. Параметры для расчетов: $w = 4 \cdot 10^{17} (\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$; $x_0 = 14,85$ мкм. Найденные значения коэффициентов диффузии: $D_1 = 7 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2 = 2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_2/D_1 = 3,5$, статистическая погрешность в определении D_1 и D_2 составляла 5 %.

6. Заключение

В работе была предложена и апробирована новая методика для исследования влияния точечных дефектов на коэффициенты диффузии дейтерия в металлах, конкретными объектами исследования были радиационные дефекты, сформированные при облучении образцов ускоренными дейтронами. При разработке методики было использовано упрощающее предположение, согласно которому диффузия дейтерия описывается только двумя диффузионными константами. Одна из них характеризует подвижность атомов дейтерия в образце без радиационных дефектов, а другая – в материале, содержащем дефекты. В общем случае справедливость этого предположения не очевидна. Однако можно отметить, что в конкретных примерах, использованных в работе, такие модельные представления оказались удовлетворительными. Во-первых, радиационные дефекты приводили к уменьшению коэффициентов диффузии дейтерия, что соответствует традиционным представлениям о механизме ловушек. Во-вторых, отклонения экспериментальных точек от аналитических зависимостей $c(x^*, t)$ не превышали статистическую погрешность ядерно-физических измерений концентрации дейтерия.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин» № 01201463330) и частично поддержана РФФИ (проект № 17-03-00101).

Литература

1. Ishikava T., McLellan R. B. The low-temperature diffusion of Hydrogen through annealed, quenched and aged gold // *Phys. Chem. Solids.* – 1985. – Vol. 46, iss. 12. – P. 1393–1396. – DOI: [10.1016/0022-3697\(85\)90078-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90078-2).
2. Ishikava T., McLellan R. B. The G. P. zones in Al-Cu alloys-I // *Acta Metallurgica.* – 1985. – Vol. 33, iss. 11. – P. 1945–1955. – DOI: [10.1016/0001-6160\(85\)90117-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90117-8).
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](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.06.003).
4. Vykhodets V. B., Kurennykh T. E., Nefedova O. A. Application of Nuclear Reaction Analysis to Studying Hydrogen Diffusion and Nonstoichiometry in Metal Oxides // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures.* – 2015. – Iss. 5. – P. 31–44. – URL: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_57.html
5. Лыков А. В. Теория теплопроводности. – М. : Высшая школа, 1967. – 600 с.
6. Carslaw H. S., Jaeger J. C. *Conduction of Heat in Solids.* – London : Oxford University Press, 1959. – 510 p. – ISBN-10: 0198533039, ISBN-13: 978-0198533030.
7. Doetsch G. *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation und der Z-Transformation.* – München, Wien : Oldenbourg, 1989. – 256 p. – ISBN-10: [3486213105](https://doi.org/10.1007/9783486213102), ISBN-13: [9783486213102](https://doi.org/10.1007/9783486213102).
8. Лобанов М. Л., Зорина М. А. Методы определения коэффициентов диффузии. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 100 с. – ISBN 978-5-7996-2098-1.



Received: 17.05.2018
Revised: 14.06.2018
Accepted: 31.08.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.074-085

THE STRUCTURAL STATE AND PROPERTIES OF A DEPOSITED COATING FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE VALVE

N. B. Pugacheva^{a)}, T. M. Bykova^{b)*}, E. B. Trushina^{c)}, and I. Yu. Malygina^{d)}

*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russian Federation*

a) <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>, nat@imach.uran.ru ;
b) <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>, tatiana_8801@mail.ru ;
c) <https://orcid.org/0000-0002-2015-2648> ;
d) <https://orcid.org/0000-0002-9463-1473>

*Corresponding author. E-mail: tatiana_8801@mail.ru

Address for correspondence: 34, Komsomolskaya st., Ekaterinburg, 620049, Russian Federation
Tel.: +7 (343) 362 30 43, fax: +7 (343) 374 53 30

The microstructure and properties of a welded Co-based wear-resistant coating on the facet of an internal combustion engine valve are investigated. It is shown that the structure of the deposited coating has a eutectic structure and that it is a γ -Co-based solid solution with hardening carbide and silicide phases. The microstructure of the diffusion layer on the coating–substrate boundary is an α -Fe- and γ -Co-based solid solution with carbides and silicides of chromium. In this paper, a method of instrumental microindentation is used to study the micromechanical properties of the deposited coating. High values of microhardness, elastic modulus, and creep increase the ability of the surface layer to resist mechanical action.

Keywords: plasma surfacing, coating, microhardness, microstructure, phases, eutectics, indentation.

Acknowledgment

The research was conducted within the state assignment of FASO Russia, theme No. AAAA-A18-118020790145-0 (the materials studied) and UB RAS project No. 18-10-1-40 (development of methods for microindentation and phase X-ray diffraction analysis of different coating zones. The equipment of the Plastometriya collective use center, IES UB RAS, was used.

References

1. Ryabtsev I.A., Kuskov I.M. Materials and energy-saving technologies of surfacing for the restoration and manufacturing of machine parts and mechanisms. *Avtomaticeskaya Svarka*, 2007, no. 3, pp. 21–26. (In Russian).
2. Muktepavel V.O., Khatskin K.E. Plasma surfacing of the sealing surface of the exhaust valve of a diesel engine. *Svarochnoe Proizvodstvo*, 1989, no. 4, pp. 27. (In Russian).
3. Gladky P.V., Perepletchikov E.F., Ryabtsev I.A. *Plazmennaya naplavka* [Plasma-Jet Hard-Facing]. Kiev, Eco Technology Publ., 2007, pp. 292. (In Russian).
4. Perepletchikov E.F., Ryabtsev I.A. Plasma-powder hard-facing of parts of shutoff valves for various purposes. *Technologiya proizvodstva*, 2007, no. 49, pp. 57–61. (In Russian).
5. Gayamov A.M., Budinovskiy S.A., Muboyadzhyan S.A., Kosmin A.A. Choosing a heat-resistant coating for the VZhM4 high-temperature rhenium-ruthenium-containing nickel alloy. In: *Trudy "VIAM"*,

2014, no. 1. Available at: <http://viamworks.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/639.pdf>. (In Russian).

6. Budinovsky S.A., Muboyadzhan S.A., Gayamov A.M., Matveev P.V. Development of ion-plasma heat-resistant metal layers of thermal barrier coatings for cooled turbine rotor blades. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 2013, no. 12, pp. 16–21. (In Russian).

7. Makarov A.V., Gorkunov E.S., Malygina I.Yu., Kogan L.Kh., Savrai R.A., Osintseva A.L. Eddy-current testing of the hardness, wear resistance and thickness of coatings prepared by gaspowder laser cladding. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2009, vol. 45, iss. 11, pp. 797–805.

8. Zikin A., Badisch E., Hussainova I., Tomastik C., Danninger H. Characterisation of TiC– NiMo reinforced Ni-based hardfacing. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 236, pp. 36–44. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.027.

9. Mendez P.F., Barnes N., Bell K., Borle S.D., Gajapathi S.S., Guest S.D., Izadi H., Gol A.K., Wood G. Welding processes for wear resistant overlays. *Journal of Manufacturing Processes*, 2014, vol. 16, pp. 4–25. DOI: 10.1016/j.jmapro.2013.06.011.

Подана в журнал: 17.05.2018
УДК 620.18.186 : 621.793
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.074-085

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЛАПАНА ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Пугачева Н.Б.^{а)}, Быкова Т.М.^{б)*}, Трушина Е.Б.^{в)}, Малыгина И.Ю.^{г)}

*Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,
34, ул. Комсомольская, г. Екатеринбург, Российская Федерация*

- а)  <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>,  nat@imach.uran.ru ;
б)  <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>,  tatiana_8801@mail.ru ;
в)  <https://orcid.org/0000-0002-2015-2648> ;
г)  <https://orcid.org/0000-0002-9463-1473>

*Ответственный автор. Электронная почта: tatiana_8801@mail.ru.
Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 362–30–43; факс: +7 (343) 374–53–30

Исследована микроструктура и свойства наплавленного износостойкого покрытия на основе Со на фаске клапана двигателя внутреннего сгорания. Показано, что структура наплавленного покрытия имеет эвтектическое строение и представляет собой твердый раствор на основе γ -Со с упрочняющими карбидными и силицидными фазами. Микроструктура диффузионного слоя на границе покрытия с основой представляет собой твердый раствор на основе α -Fe и γ -Со с карбидами и силицидами хрома. В настоящей работе применен метод инструментального микроиндентирования для исследования микромеханических свойств наплавленного покрытия. Высокие значения микротвердости, модуля упругости и ползучести, повышают способность поверхностного слоя сопротивляться механическому воздействию.

Ключевые слова: плазменная наплавка, покрытие, микротвердость, микроструктура, фазы, эвтектика, индентирование.

1. Введение

Повышение мощности современных силовых установок (дизельных и газотурбинных двигателей, газовых турбин) предъявляет повышенные требования к материалам, из которых изготавливают детали. В большинстве случаев эти материалы должны обладать сочетанием таких свойств, как высокая конструкционная прочность, износостойкость, жаро- и коррозионная стойкость. Если конструкционная прочность обеспечивается материалом сердцевины детали, то износостойкость, жаро- и коррозионная стойкость определяется химическим составом и структурой поверхностного слоя. Решить данную задачу удастся за счет поверхностного упрочнения, в частности, за счет наплавки. Нанесение покрытий на материалы с выбранными механическими свойствами методом наплавки порошковых сплавов на основе кобальта является надежным способом получения требуемой комбинации свойств, например, коррозионной стойкости и износостойкости. Сегодня эти материалы находят все большее применение в судостроении, автотракторостроении, приборостроении, металлургической, горнодобывающей, нефтяной, сельскохозяйственной и др. отраслях машиностроения. Применение износостойких покрытий, полученных наплавкой, позволяет не только повысить надежность и долговечность большой номенклатуры деталей и оборудования, но и существенно сократить расход высоколегированных сталей, снизить энергоемкость и металлоемкость, расходы на техническое обслуживание, производство запчастей и ремонт оборудования [1–2].

Одной из наиболее нагруженных деталей является выпускной клапан дизельных двигателей, подвергающийся в процессе эксплуатации совместному воздействию высоких температур, ударных нагрузок и агрессивной газовой среды. Клапаны выходят из строя главным образом из-за преждевременного разрушения контактной поверхности фаски. Существуют различные способы увеличения ресурса работы фаски клапанов двигателей внутреннего сгорания. Целесообразной представляется наплавка материалами с заданными свойствами.

В настоящее время активно исследуются и находят промышленное применение технологии создания сложных заготовок и готовых изделий плазменной наплавкой порошковых материалов [3]. Наплавка слоя износостойкого материала на поверхности клапанов позволяют увеличить ресурс оборудования в разы. Наиболее эффективным способом предупреждения прогара и изнашивания является наплавка фаски сплавами с высокой жаростойкостью, термической стойкостью и коррозионной стойкостью. В зависимости от условий работы клапанов для наплавки контактных поверхностей фасок используют сплавы на основе кобальта или никеля (стеллиты). Характерной особенностью кобальтовых сплавов является способность сохранять жаропрочность до температур, незначительно меньших (примерно на 110 °С) температуры их плавления. При температуре около 980 °С жаропрочность их намного выше жаропрочности сложнелегированных сплавов на никелевой основе. Кобальтовыми сплавами наплавляют клапаны двигателей внутреннего сгорания, уплотнительные поверхности паровой арматуры сверхвысоких параметров, матрицы для прессования цветных металлов и сплавов. При наплавке сталей необходимо стремиться к минимальному переходу железа из основы в наплавленное покрытие, иначе свойства последнего резко ухудшаются.

В настоящее время малоизученными являются структура и свойства диффузионного слоя на границе покрытия с основой, который определяет прочность сцепления и долговечность покрытия.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств наплавленного износостойкого покрытия на фаске выпускного клапана.

2. Материалы и методика эксперимента

Выпускной клапан изготовлен из стали 40X10C2M, химический состав стали представлен в табл. 1. Химический состав материала определяли с помощью спектрометра для анализа металлов SPECTRO MAXx LMF04.

Таблица 1 – Химический состав выпускного клапана

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	P	Fe
40X10C2M	0,365	2,06	0,411	10,3	0,124	0,76	0,005	0,03	85,7

Для обеспечения повышенной работоспособности уплотнительный пояс тарелки клапана упрочнен наплавкой. В качестве наплавки использован сплав Tribaloy T400 – это кобальтовый сплав с номинальным составом: 28Mo – 9Cr – 2,6Si – 0,04C. Наличие в сплаве Mo придает сплаву большую износостойкость благодаря формированию дополнительных богатых молибденом карбидных фракций с повышенной твердостью.

Наплавку наносили плазменно-порошковым методом. При плазменной наплавке порошок вдвигается в плазму. Наплавка выполняется с поперечными колебаниями плазматрона. В качестве плазмообразующего, защитного и транспортирующего газа используется аргон. Перед наплавкой тарелку клапана нагревают ацетилено-кислородным пламенем до температуры 200–250 °С. Наплавку осуществляют в один слой. После наплавки производится отжиг при температуре 700 °С [4–5]. На рис. 1 представлен внешний вид клапанов, упрочненных наплавкой.



Рис. 1. Внешний вид клапана, упрочненный наплавкой

Микроструктуру наплавленного покрытия исследовали на поперечном шлифе с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA II XMU при увеличениях до 2 тыс. Локальный химический состав разных зон определяли с помощью системы энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа INCA ENERGY 450 с ADD детектором, с программным обеспечением INCA.

Методом рентгеноструктурного анализа определяли фазовый состав покрытия на дифрактометре SHIMADZU в $\text{Cr-}k\alpha$ излучении.

Микромеханические свойства зон покрытия были исследованы на инструментированном микротвердомере FISHERSCOPE 2000хум с системой кинетического микроиндентирования. Нагрузка на индентор составляла 0,5 Н. Были определены значения микротвердости, модуль Юнга, приведенный модуль упругости (E_{ind}), полная работа вдавливания индентора (A), работы сил упругого последействия ($A_{\text{рел.}}$) и остаточного формоизменения ($A_{\text{о.ф.}}$). Полная работа, затраченная на вдавливание индентора, определяется площадью под кривой нагружения, работа сил упругого последействия – площадью под кривой разгрузки, а работа, затраченная на остаточное формоизменение материала при вдавливании индентора, – площадью, ограниченной кривыми нагружения и разгрузки (схема на рис. 2).

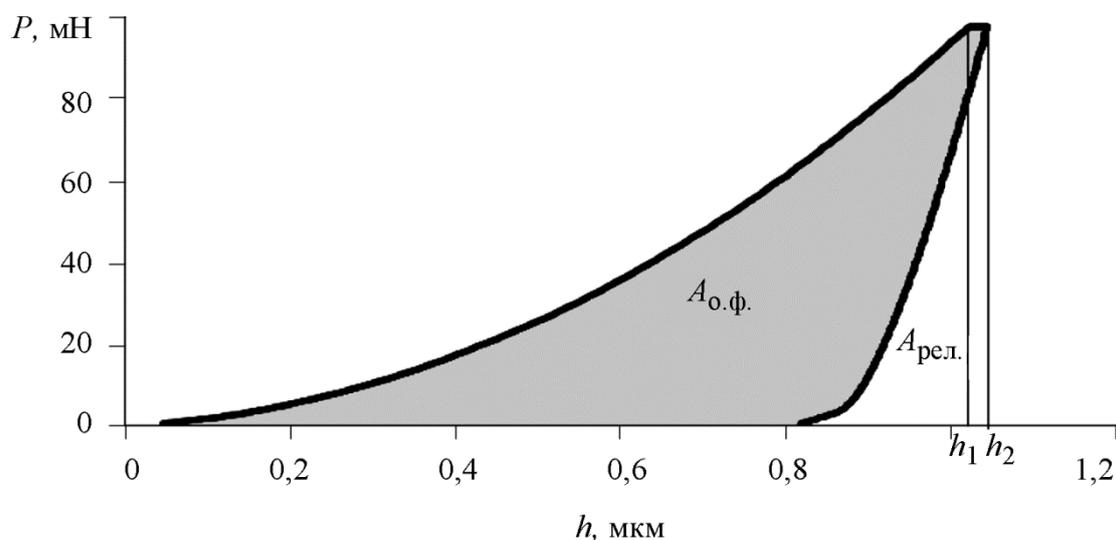


Рис. 2. Схема расчетов работы остаточного формоизменения ($A_{\text{о.ф.}}$) и работы сил релаксации ($A_{\text{рел.}}$)

Запас пластичности (φ) оценивали по формуле:

$$\varphi = \frac{A_{o.\phi.}}{A} \cdot 100\% \quad (1)$$

Ползучесть или indentation creep рассчитывали как

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где C_{IT} – ползучесть, характеризующая способность материала к формоизменению при постоянно действующей нагрузке; h_1 – глубина внедрения индентора, соответствующая начальной точке горизонтального участка на кривой нагружения (рис. 2); h_2 – глубина внедрения индентора, соответствующая конечной точке кривой. Время выдержки при максимальной нагрузке – 20 с.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Внешний вид исследованной поверхности шлифа наплавленного износостойкого покрытия показан на рис. 3. Наплавленное покрытие – порошок кобальтового сплава Tribaloy T400, диффузионная зона – зона сплавления покрытия и основы, а основа – сталь 40X10C2M (сильхром), хромкремнистая сталь мартенситного класса, характеризуется сравнительно невысоким содержанием легирующих элементов.

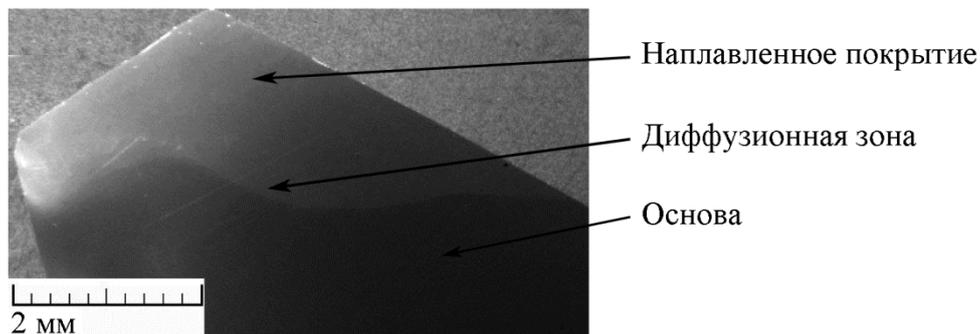


Рис. 3. Внешний вид поверхности шлифа клапана двигателя внутреннего сгорания с наплавленным покрытием

Использованные порошки кобальтового сплава Tribaloy T400 называют сплавами с фазами Лавеса [6]. Фазы Лавеса – прочные интерметаллидные фазы, которые выделяются в кобальтовых сплавах вследствие добавления в них молибдена и кремния. Содержание углерода в сплавах серии Tribaloy минимально возможное, поскольку большое количество карбидных выделений в сочетании с наличием фаз Лавеса может привести к охрупчиванию материала. Эти сплавы характеризуются полным отсутствием вольфрама и большим содержанием молибдена (22–29 %), что отличает эти сплавы от других групп кобальтовых сплавов. Их используют в особо тяжелых условиях работы (коррозионная среда и высокие температуры). Рабочая температура может находиться в диапазоне 800–1000 °С [7–9].

По данным микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного методов анализа, внешняя зона наплавленного покрытия представляет собой γ -твердый раствор на основе Co с упрочняющими фазами: карбидом хрома ($Cr_{23}C_6$) и силицидами молибдена ($MoSi_2$), кобальта (Co_2Si) и хрома (Cr_5Si_3) рис. 4.

Эвтектическая структура наплавленного покрытия является важным фактором, определяющим сопротивление высокотемпературному изнашиванию. Чем более мягкой и пла-

стичной является эвтектика, тем большую долю энергии трения она воспринимает и имеет большую способность релаксировать напряжения. В крупнозернистой структуре слабее выражена ползучесть по границам и диффузионный перенос в области высоких температур. Структура наплавленного покрытия с исследованными участками микроанализа представлена на рис. 5. Химический состав исследуемых участков наплавленного материала представлен в табл. 2.

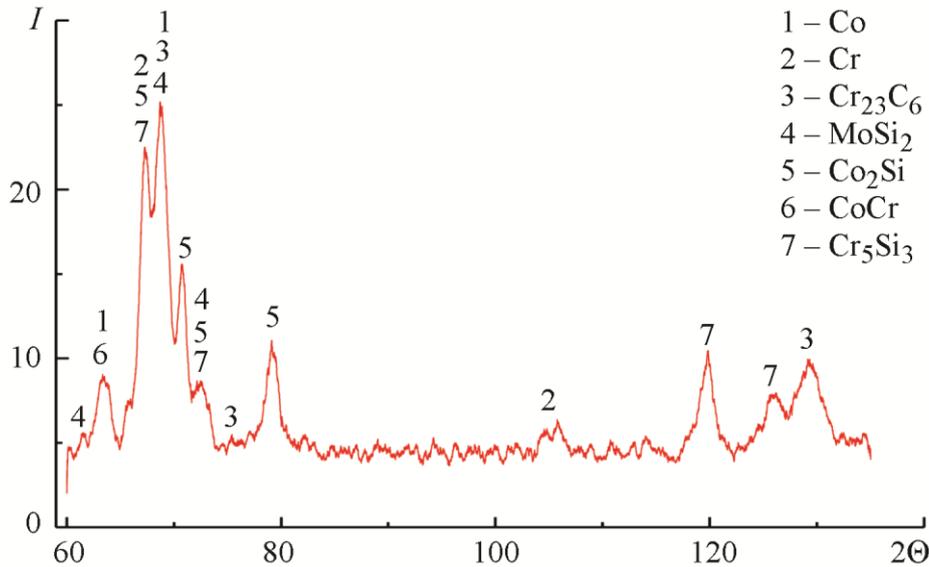


Рис. 4. Дифрактограмма наплавленного покрытия

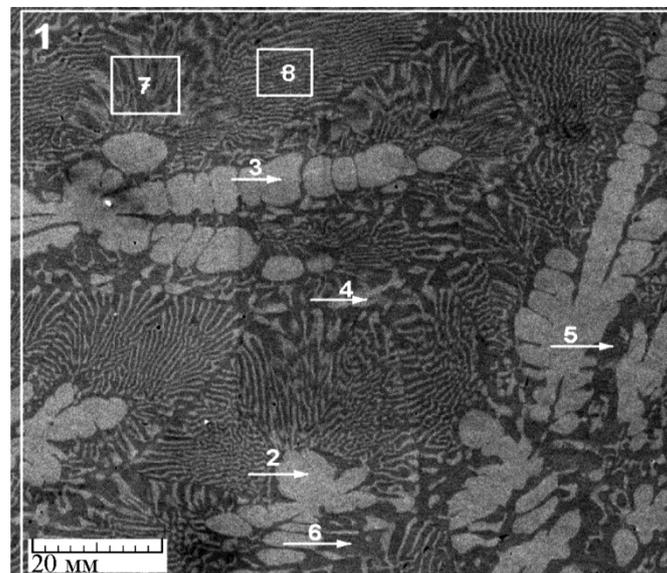


Рис. 5. Структура наплавленного покрытия с отмеченными участками микроанализа

Структура диффузионной зоны состоит из твердого раствора на основе α -Fe и γ -Co, с карбидами (Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3) и силицидами (Cr_5Si_3 и CrSi). Вблизи линии сплавления происходит изменение химического состава наплавленного покрытия за счет обогащения атомами железа из основы (рис. 6).

Таблица 2 – Химический состав участков анализа наплавленного покрытия

Участок анализа	Состав, % мас.				
	Si	Cr	Fe	Co	Mo
1	3,03	9,62	14,22	47,35	25,78
2	4,94	6,93	8,93	37,11	42,09
3	5,00	6,75	8,97	37,00	42,28
4	3,61	9,76	12,36	42,43	31,84
5	2,70	10,14	15,28	49,31	22,57
6	1,90	11,49	17,39	53,24	15,97
7	2,70	10,01	15,62	49,75	21,93
8	2,80	10,06	15,08	49,12	22,94

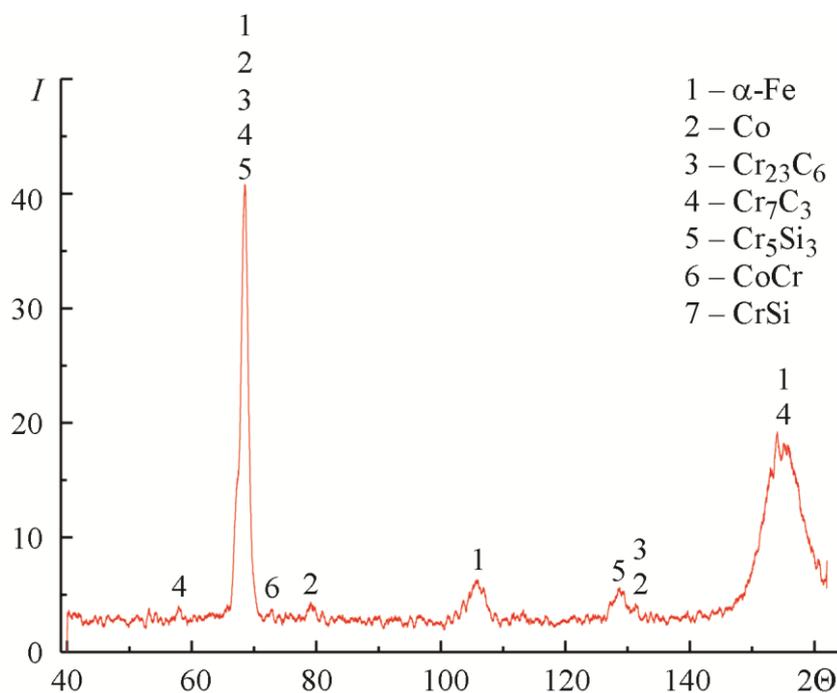


Рис. 6. Дифрактограмма диффузионной зоны

В диффузионной зоне дефекты наплавленного покрытия в виде пор и микротрещин отсутствуют, линия сплавления четко просматривается (рис. 7) химический состав участков анализа представлен в табл. 3.

По мере удаления от линии сплавления вглубь наплаваемого покрытия размеры частиц увеличиваются. Толщина диффузионной зоны примерно 100 мкм при общей толщине покрытия 7 мм.

Таблица 3 – Химический состав участков анализа в диффузионной зоне

Участок анализа	Состав, % мас.					
	C	Si	Cr	Fe	Co	Mo
1	1,40	1,90	10,13	36,09	38,19	11,90
2	1,43	3,07	9,57	24,52	38,55	22,86
3	1,21	2,32	10,05	84,74	0,39	0,75
4	1,77	3,10	9,36	29,06	32,38	22,48
5	0	1,95	10,13	30,05	44,86	13,01
6	0	2,02	10,20	32,97	42,20	12,61

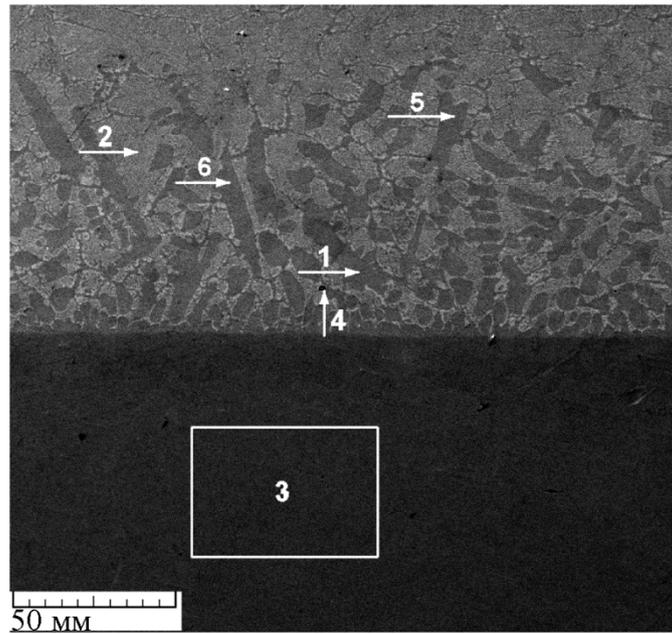


Рис. 7. Структура диффузионной зоны с участками анализа

Диффузионная зона представляет собой слой смешанной структуры, образовавшийся в результате оплавления основы и диффузионного взаимодействия с покрытием. График распределение элементов показан на рис. 8 (линия показывает границу покрытия с основой).

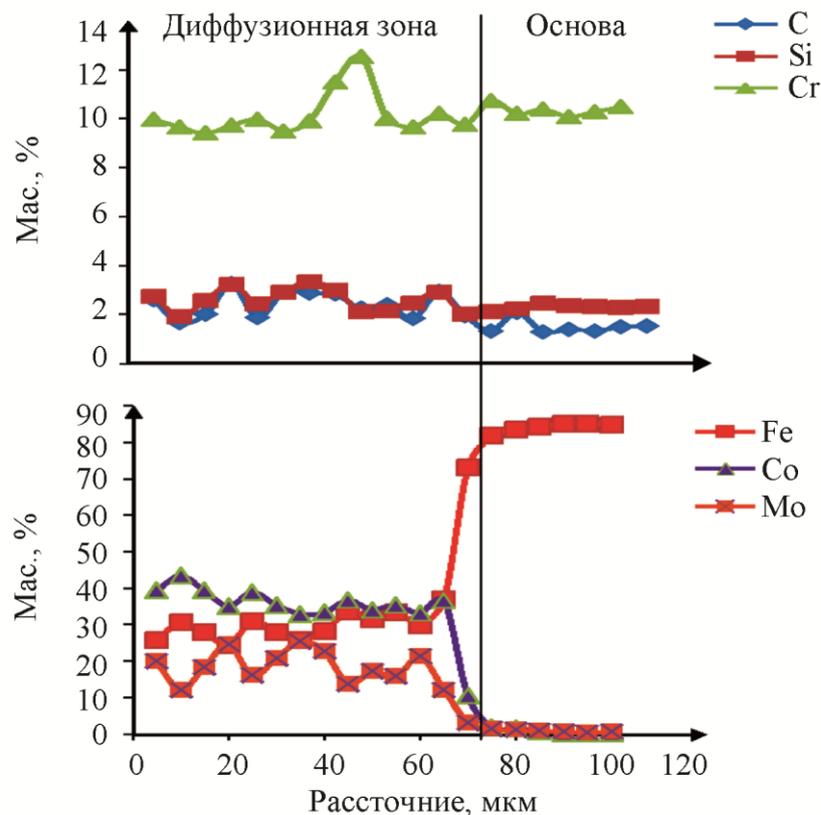


Рис. 8. График распределения элементов в диффузионной зоне покрытия

Твердость наплавленного покрытия составляет 53 HRC, твердость основы 40 HRC. В табл. 4 приведены данные кинетического микроиндентирования, которые показывают, что значения максимальной глубины вдавливания индентора (h_{max}) наплавленного покрытия ниже, чем при нагружении в основу, а значение микротвердости (HV 0,5) выше. Модуль упругости в результате наплавки изменился незначительно (в пределах 8 %). Видно также, что показатель ползучести наплавленного покрытия больше по сравнению с основой, что свидетельствует о повышенной способности сопротивляться разрушению.

Таблица 4 – Результаты микроиндентирования

Слои	Расстояние от поверхности, мм	HV 0,5	h_{max}	E_{ind} , ГПа	$E_{упр.}$, ГПа	ϕ , %	C_{IT}
Наплавленное покрытие	0	457	2	398	362	89	3,2
	0,5	448	2,1	380	345	89	3
	1	468	2,1	342	311	87	3
	1,5	487	2	327	297	87	3
	2	493	2	307	279	86	2,5
	2,5	515	2	289	263	84	2,2
	3	536	2	277	252	83	2
	3,5	563	2	260	236	82	1,7
	4	590	2	261	237	81	1,4
	4,5	568	2	257	234	81	1,3
Диффузионная зона	5	585	2	253	230	81	1,3
	5,5	554	2	240	218	81	1,2
	6	575	2	248	226	81	1,1
	6,5	537	2	246	224	82	1
	7	532	2	241	219	81	1
Основа	7,5	421	2,2	250	227	86	1
	8	375	2,3	246	223	86	1
	8,5	339	2,4	249	226	88	1,1
	9	339	2,4	236	215	88	1,1
	9,5	334	2,5	228	208	88	1
	10	324	2,5	230	208	88	1
	10,5	329	2,5	228	208	88	1
	11	328	2,5	242	220	88	1
11,5	326	2,5	241	219	88	1	
12	334	2,5	252	229	88	1	
12,5	334	2,4	247	225	88	0,9	

Большое количество упрочняющих частиц в наплавленном покрытии способствует неравномерному распределению микротвердости по толщине покрытия (рис. 9 а). Явно выделяется переходный слой, образовавшийся в результате диффузии (рис. 9 а, показано стрелкой). В диффузионной зоне твердость покрытия на 30 % выше, чем твердость внешней зоны. Это связано с наличием дополнительной упрочняющей фазы – частиц карбида хрома Cr_7C_3 . Присутствие зерен α -Fe является благоприятным в этой зоне покрытия, поскольку они амортизируют возникающие при термических или механических нагрузках напряжения. Такое сочетание мягких и твердых фаз обеспечивает плавное изменение значений модуля упругости и ползучести при переходе из основы в покрытие (табл. 4). Основа является более пластичной по сравнению с наплавленным

покрытием, поэтому серии кривых нагружения расположены немного правее (рис. 9 б) и показатель запаса пластичности ϕ больше (табл. 4).

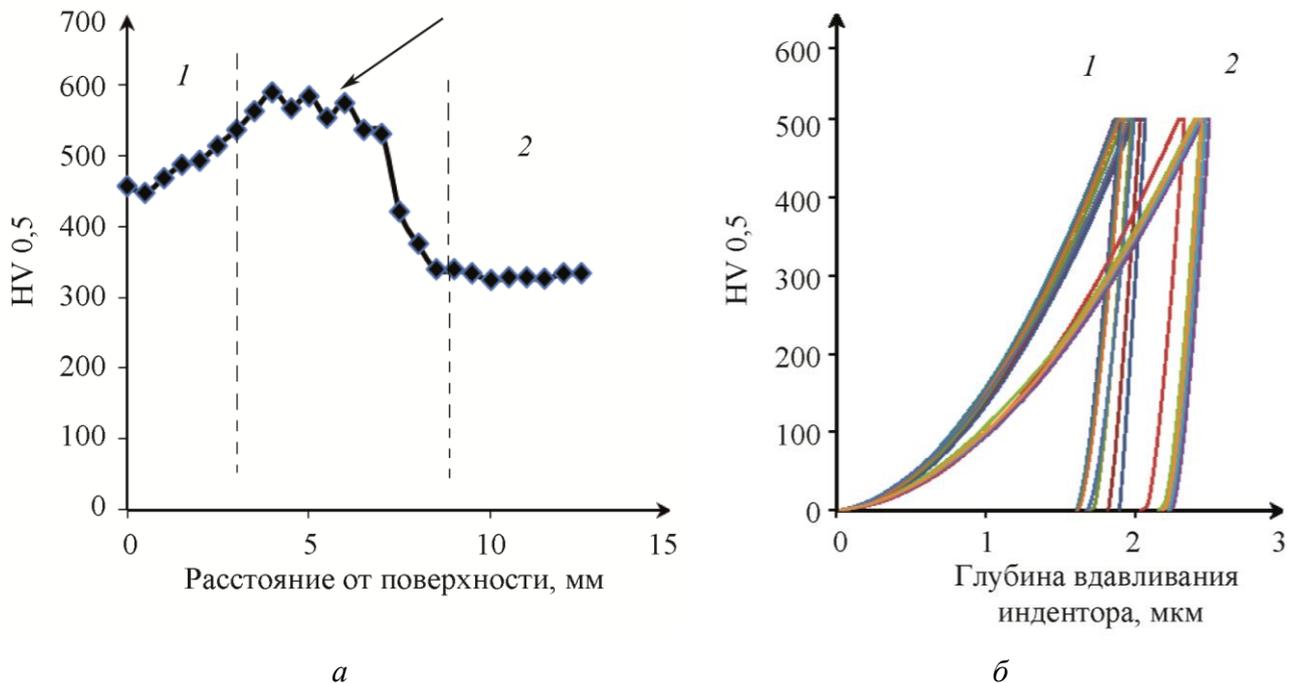


Рис. 9. Распределение микротвердости (а) и кривые микроиндентирования (б):
1 – наплавленное покрытие, 2 – основа

В отличие от твердости, модуль упругости не является структурно-чувствительной характеристикой, а определяется в основном параметрами кристаллической решетки. Высокие значения модуля упругости говорят о хорошей плотности наплавки и отсутствии микропор в диффузионной зоне. Плавное изменение условного показателя запаса пластичности (ϕ) от покрытия в основу обеспечивает меньшее растрескивание покрытия при эксплуатации.

4. Выводы

Установлено, что структура наплавленного покрытия Tribaloy T400 имеет эвтектическое строение и представлена твердым раствором на основе Со с упрочняющими частицами карбида ($Cr_{23}C_6$) и силицидов ($MoSi_2$, Co_2Si и Cr_5Si_3). В диффузионной зоне дефекты наплавки отсутствуют, линия сплавления ровная. Диффузионная зона представляет собой твердый раствор на основе α -железа и γ -кобальта, с карбидами ($Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3) и силицидами (Cr_5Si_3 и $CrSi$).

Исследование микромеханических свойств с помощью кинетического микроиндентирования показало неравномерное распределение микротвердости по толщине наплавленного покрытия за счет большого количества упрочняющих фаз. Происходит плавное распределение свойств от основы к наплавленному покрытию, что при эксплуатации увеличивает сопротивление износу и предотвращает растрескивание наплавленного покрытия в области высоких температур.

Благодарность

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Пластометрия» при ИМАШ УрО РАН в рамках выполнения государственного задания ФАНО России по теме № АААА-А18-118020790145-0 в части исследованных материалов и проекта УрО РАН № 18-10-1-40 в части разработки методов микроиндентирования и фазового рентгеноструктурного анализа различных зон покрытий.

Литература

1. Рябцев И. А., Кусков И. М. Материалы и энергосберегающие технологии наплавки для восстановления и изготовления деталей машин и механизмов // Автоматическая сварка. – 2007. – № 3. – С. 21–26.
2. Муктепавел В. О., Хацкин К. Е. Плазменная наплавка уплотнительной поверхности выпускного клапана дизельного двигателя // Сварочное производство. – 1989. – № 4. – С. 27.
3. Гладкий П. В., Переpletчиков Е. Ф., Рябцев И. А. Плазменная наплавка. – Киев : Эко-технологія, 2007. – 292 с.
4. Переpletчиков Е. Ф., Рябцев И. А. Плазменно-порошковая наплавка деталей запорной арматуры различного назначения // Технология производства. – 2007. – № 49. – С. 57 – 61.
5. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутений содержащего сплава марки ВЖМ4 / А. М. Гаямов, С. А. Будиновский, С. А. Мубояджан, А. А. Косьмин // Труды «ВИАМ». – 2014. – № 1. – URL: <http://viamworks.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/639.pdf>
6. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин / С. А. Будиновский, С. А. Мубояджан, А. М. Гаямов, П. В. Матвеев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 12. – С. 16–21.
7. Eddy-current testing of the hardness, wear resistance and thickness of coatings prepared by gaspowder laser cladding / A. V. Makarov, E. S. Gorkunov, I. Yu. Malygina, L. Kh. Kogan, R. A. Savrai, A. L. Osintseva // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2009. Vol. 45, iss. 11. – P. 797–805.
8. Characterisation of TiC–NiMo reinforced Ni-based hardfacing / A. Zikin, E. Badisch, I. Hussainova, C. Tomastik, H. Danninger // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 236. – P. 36–44. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.027.
9. Welding processes for wear resistant overlays / P. F. Mendez, N. Barnes, K. Bell, S. D. Borle, S. S. Gajapathi, S. D. Guest, H. Izadi, A. K. Gol., G. Wood // Journal of Manufacturing Processes. – 2014. – Vol. 16, iss. 1. – P. 4–25. – DOI: 10.1016/j.jmapro.2013.06.011.

Received: 31.08.2018
Revised: 28.09.2018
Accepted: 26.10.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.086-105

EFFECT OF THE COMPOSITION OF ABSORBING COATINGS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF A CAST ALUMINUM ALLOY SUBJECTED TO SURFACE LASER HEAT TREATMENT

R. A. Savrai^{1, a)*}, I. Yu. Malygina^{1, b)}, A. V. Makarov^{1, 2, 3, c)}, A. L. Osintseva^{1, d)}
S. A. Rogovaya^{1, e)}, N. A. Davydova^{1, f)}

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russia*

²*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russia*

³*B.N. Yeltsin Ural Federal University, 19 Mira St., Ekaterinburg, 620002, Russia*

- a)  <https://orcid.org/0000-0001-9873-3621> ;  ras@imach.uran.ru;
b)  <https://orcid.org/0000-0002-9463-1473> ;  malygina@imach.uran.ru ;
c)  <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643> ;  avm@imp.uran.ru ;
d)  <https://orcid.org/0000-0003-0043-8435> ;  osintseva@imach.uran.ru ;
e)  <https://orcid.org/0000-0002-3895-7284> ;  rogovaya@imach.uran.ru ;
f)  <https://orcid.org/0000-0003-4894-9445> ;  davydova@imach.uran.ru

*Corresponding author. E-mail: ras@imach.uran.ru

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, 620049, Russian Federation
Tel.:+7 (343) 362 30 14

The microstructure, microhardness, surface roughness and chemical composition of the AK7ch cast aluminum alloy are studied after surface laser heat treatment, which is performed using new dextrin-based absorbing coatings of different compositions, namely, composition 1 (the water solution of dextrin + Na₂O(SiO₂)_n) and composition 2 (the water solution of dextrin + ZnO). It has been established that, for the best surface quality (Ra = 1.03–3.60 μm) and the greatest depth (0.7–1.16 mm) of the molten zone to be achieved, it is expedient that laser heat treatment of the AK7ch alloy should be carried out using an absorbing coating of composition 1, both with a CO₂-laser (radiation wavelength λ = 10.6 μm) and a fiber laser (λ = 1.070 μm). At that, laser heat treatment decreases the sizes of α-Al dendritic cells from 50–190 μm to 5.0–11.5 μm and the sizes of silicon crystals from 5–30 μm to 0.5–2.0 μm, whereas microhardness increases by a factor of 1.11–1.22 from that of the as-cast alloy (90 HV0.025). An even distribution of alloying elements in the molten zone is also ensured.

Keywords: cast aluminum alloy, laser heat treatment, absorbing coating, microstructure, microhardness, surface roughness, chemical composition.

Acknowledgment

This work was done within the Complex Program of UB RAS, project no. 18-10-1-40, and within the state assignment of FASO Russia on the subject "Structure", no. AAAA-A18-118020190116-6.

Electron scanning and optical microscopy, as well as optical profilometry and microdurometry, were performed in the Plastometriya collective use center of the Institute of Engineering Science, UB RAS.

We appreciate the participation of L. A. Odintsova in the development of the compositions of the absorbing coatings and specimen processing by a fiber laser.

References

1. Rogozhin M.V., Rogalin V.E., Krymskii M.I., Kaplunov I.A. On the possibility of increasing the service life of high-power laser optics through the use of polycrystalline diamond windows with a central monocrystalline area. *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2018, iss. 1, pp. 34–40. Available at: http://dream-journal.org/issues/2018-1/2018-1_132.html
2. Makarov A.V., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The effect of laser processing on the structure, wear resistance and fatigue properties of high-strength cast iron. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2006, no. 4, pp. 46–55. (In Russian).
3. Pugacheva N.B., Michurov N.S., Trushina E.B. Peculiarities of the structure of welded aluminum alloy joints. *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 58–71. Available at: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_43.html
4. Makarov A.V., Soboleva N.N. Formation of wear-resistant NiCrBSi coatings by laser cladding and combined treatments. In: *Perspektivnyye Materialy*, t. 7: Uchebnoye posobiye [Advanced Materials, ed. by D.L. Merson, vol. 7: Educational Book]. Tolyatti, TGU Publ., 2017, 292 p. (In Russian).
5. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Formation of wear-resistant chromium-nickel coating with extra high thermal stability by combined laser-and-heat treatment. *Metal Science and Heat Treatment*, 2015, vol. 57, nos. 3–4, pp. 161–168. DOI: 10.1007/s11041-015-9856-8.
6. Makarov A.V., Savrai R.A., Osintseva A.L., Malygina I.Yu. Effect of chemical composition on the tribological properties of chromium-nickel coatings obtained by gas-powder laser cladding. *Izvestiya Chelyabinskogo Nauchnogo Tsentra UrO RAN*, 2009, iss. 2 (44), pp. 28–33. (In Russian).
7. Makarov A.V., Gorkunov E.S., Malygina I.Yu., Kogan L.Kh., Savrai R.A., Osintseva A.L. Eddy-current testing of the hardness, wear resistance, and thickness of coatings prepared by gas-powder laser cladding. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2009, vol. 45, iss. 11, pp. 797–805. DOI: 10.1134/S1061830909110060.
8. Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L., Pozdeeva N.A. Effect of microstructure and phase composition on the tribological properties of NiCrBSi laser coatings. *Izvestiya Samar-skogo Nauchnogo Tsentra RAN*, 2011, vol. 13, iss. 4 (3), pp. 869–873. (In Russian).
9. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *Journal of Friction and Wear*, 2017, vol. 38, iss. 4, pp. 272–278. DOI: 10.3103/S1068366617040080.
10. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The formation of a NiCrBSi-TiC composite coating with high abrasive wear resistance by the method of gas-powder laser cladding. *Uprochnyayushchie Tekhnologii i Pokrytiya*, 2013, iss.11 (107), pp. 38–44. (In Russian).
11. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The tribological performances of a NiCrBSi-TiC laser-clad composite coating under abrasion and sliding friction. *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 3, pp. 83–97. Available at: http://dream-journal.org/Issues/2015-3/2015-3_33.html
12. Savrai R.A., Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Contact endurance of NiCrBSi coatings obtained by gas-powder laser cladding. *Obrabotka metallov*, 2014, iss. 4 (65), pp. 43–51. (In Russian).
13. Savrai R.A., Makarov A.V., Gorkunov E.S., Kogan L.Kh., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Eddy-current testing of fatigue degradation under contact loading of NiCrBSi coatings obtained through gas-powder laser cladding. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2015, vol. 51, iss. 11, pp. 692–704. DOI: 10.1134/S1061830915110042.

14. Savrai R.A., Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The behavior of gas powder laser clad NiCrBSi coatings under contact loading. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, vol. 25, iss. 3, pp. 1068–1075. DOI: 10.1007/s11665-016-1925-7.
15. Savrai R.A., Makarov A.V., Gorkunov E.S., Soboleva N.N., Kogan L.Kh., Malygina I.Yu., Osintseva A.L., Davydova N.A. Eddy-current testing of the fatigue degradation of a gas powder laser clad NiCrBSi–Cr₃C₂ composite coating under contact fatigue loading. In: *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1915, no. 040049, pp. 1–4. DOI: 10.1063/1.5017397.
16. Makarov A.V., Soboleva N.N., Savrai R.A., Malygina I.Yu. Improvement of micromechanical properties and wear resistance of Chromium-Nickel laser coating by friction finishing. *Vektor Nauki TGU*, 2015, iss.4 (34), pp. 60–67. DOI: 10.18323/2073-5073-2015-4-60-67 (In Russian).
17. Khodakovskiy V.M. Technological aspects of the choice of equipment for laser hardening of parts. *Vestnik Morskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Sudostroeniye i Sudoremont*, 2011, iss. 47, pp. 8–13. (In Russian).
18. Kostritskiy V.V., Lisovsky A.L. Increasing the absorptivity of a laser-affected surface metal layer by means of absorbing coatings. *Vestnik Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya V. Promyshlennost. Prikladnyye Nauki. Mashinostroeniye*, 2013, iss. 3, pp. 97–101. (In Russian).
19. Shastin V.I. Ways of improving the efficiency of laser thermal hardening of iron-carbon alloys. *Vestnik Altayskogo Gosudarstvennogo Agrarnogo Universiteta*, 2015, iss. 11 (133), pp. 117–121. (In Russian).
20. *Promyshlennoe primeneniye lazerov* [Industrial Application of Lasers, G. Kebnera, ed.]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1988, 280 p. (In Russian).
21. Kovalenko V.S., Golovko L.V., Chernenko V.S. *Uprochnenie i legirovaniye detaley mashin luchom lazera* [Hardening and Alloying of Machine Parts by a Laser Beam]. Kiev, Tekhnika Publ., 1990, 191 p. (In Russian).
22. Klimkov Yu.M., Mayorov V.S., Khoroshev M.V. *Vzaimodeystvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom: Uchebnoe posobie* [Interaction of Laser Radiation with a Substance: Educational Book]. Moscow, MIIGAiK Publ., 2014, 108 p. (In Russian).
23. Grigoriyants A.G., Shiganov I.N., Misyurov A.I. *Tekhnologicheskie protsessy lazernoy obrabotki: Uchebnoe posobie* [Technological Processes of Laser Treatment: Educational Book, A.G. Grigoriyants ed.]. MGTU im. N.E. Baumana Publ., 2008, 664 p. (In Russian).
24. Predoi D. A study on iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2007, vol. 2, no. 1, pp. 169–173.
25. Vizeman Frank L., Georgetown College, *Basic Organic Chemistry*, McGrawHill Company, New York [Fundamentals of organic chemistry: Uchebnoe posobie, pod. red. A.A. Potekhina, SPb., Khimiya Publ., 1995, 464 p.].
26. Krishtal M.M., Ivashin P.V., Kolomiets P.V. Application of the microarc oxidation technology to the development of internal combustion engines with aluminum alloy cylinder blocks. *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra RAN*, 2010, vol. 12, iss.4, pp. 242–246. (In Russian).
27. Kalner V.D., Volgin V.I., Andriyakhin V.M., Sedunov V.K. Strengthening of the AL4 aluminum alloy by radiation of a CO₂ laser. *Poverkhnost: Fizika. Khimiya. Mekhanika*, 1982, iss. 12, pp. 131–134. (In Russian).
28. Libenson M.N., Yakovlev E.B., Shandybina G.D. *Vzaimodeystvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom (silovaya optika): uchebnoe posobie* [Interaction of Laser Radiation with a Substance (power optics): part II: Laser Heating and Material Destruction: educational book, V.P. Veyko, ed.]. SPb., NIU ITMO Publ., 2014, 181 p. (In Russian).
29. Kuznetsov P.M., Fedorov V.A. Features of relief formation on the surface of metals in the zone affected by laser radiation. *Vestnik Tolyattinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2015, vol. 20, iss. 4, pp. 872–877. (In Russian).

Подана в журнал: 31.08.2018
УДК 669.715:621.785.5:621.789
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.086-105

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТЕЙНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ПОДВЕРГНУТОГО ПОВЕРХНОСТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Р. А. Саврай^{1, а)*}, И. Ю. Малыгина^{1, б)}, А. В. Макаров^{1, 2, 3, в)}, А. Л. Осинцева^{1, г)},
С. А. Роговая^{1, д)}, Н. А. Давыдова^{1, е)}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук,

д. 34, ул. Комсомольская, г. Екатеринбург, 620049, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
д. 18, ул. С. Ковалевской, г. Екатеринбург, 620108, Россия

³Уральский Федеральный Университет имени Б.Н. Ельцина,
д. 19, ул. Мира, Екатеринбург, 620002, Россия

- а)  <https://orcid.org/0000-0001-9873-3621> ;  ras@imach.uran.ru ;
б)  <https://orcid.org/0000-0002-9463-1473> ;  malygina@imach.uran.ru ;
в)  <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643> ;  avm@imp.uran.ru ;
г)  <https://orcid.org/0000-0003-0043-8435> ;  osintseva@imach.uran.ru ;
д)  <https://orcid.org/0000-0002-3895-7284> ;  rogovaya@imach.uran.ru ;
е)  <https://orcid.org/0000-0003-4894-9445> ;  davydova@imach.uran.ru

* Ответственный автор. Электронная почта: ras@imach.uran.ru

Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел.: +7 (343) 362 30 14

Исследована микроструктура, микротвердость, шероховатость поверхности и химический состав литейного алюминиевого сплава АК7ч после поверхностной лазерной термической обработки с использованием новых поглощающих покрытий на основе декстрина составов 1 (водный раствор декстрина + $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$) и 2 (водный раствор декстрина + ZnO). Установлено, что для обеспечения наилучшего качества поверхности ($R_a = 1,03\text{--}3,60$ мкм) и наибольшей глубины (0,75–1,16 мм) зоны оплавления лазерную обработку сплава АК7ч целесообразно проводить с использованием поглощающего покрытия состава 1 с помощью как CO_2 -лазера (длина волны излучения $\lambda = 10,6$ мкм), так и оптоволоконного лазера ($\lambda = 1,070$ мкм). При этом в результате лазерной обработки размер дендритных ячеек $\alpha\text{-Al}$ уменьшается от 50–190 мкм до 5,0–11,5 мкм, размер кристаллов кремния уменьшается от 5–30 мкм до 0,5–2,0 мкм, а микротвердость возрастает в 1,11–1,22 раза по сравнению со значением микротвердости сплава в исходном литом состоянии (90 HV_{0,025}). Обеспечивается также равномерное распределение легирующих элементов в зоне оплавления.

Ключевые слова: литейный алюминиевый сплав, лазерная термическая обработка, поглощающее покрытие, микроструктура, микротвердость, шероховатость поверхности, химический состав.

1. Введение

Лазерная термическая обработка относится к современным способам повышения физико-механических свойств поверхности деталей машин. По сравнению с другими источниками нагрева лазерный луч имеет ряд существенных преимуществ, таких как значительную мощ-

ность излучения, локальность воздействия, малую зону термического влияния, возможность обработки поверхности деталей в труднодоступных местах и высокую степень автоматизации процесса обработки. Наиболее широкое распространение получили CO₂-лазеры [1], которые используются как для лазерной обработки [2], так и для сварки [3], и нанесения различных покрытий [4–16]. Кроме того, в последние годы появились экономически эффективные и технологичные оптоволоконные лазеры, коэффициент полезного действия которых достигает 30 %, что в 6 раз выше, чем у CO₂-лазеров [17]. Основная проблема при лазерной обработке металлических материалов – высокий коэффициент отражения и, соответственно, низкий коэффициент поглощения лазерного излучения обрабатываемой поверхностью. Поэтому для проведения лазерной обработки металлов необходимо повышать их поглощательную способность.

Существует несколько способов повышения поглощательной способности металлов при лазерном воздействии, из которых наиболее эффективным является нанесение поглощающих покрытий. С использованием таких покрытий коэффициент поглощения лазерного излучения может быть повышен до 90 % и более [18]. Поглощающие покрытия наносят на обрабатываемую поверхность различными методами: химическое оксидирование, фосфатирование [18] и сульфидирование [2, 19], химическое травление [18], нанесение металлических порошков в вакууме [18], распыление или окрашивание [18, 20]. При этом вещества, используемые в качестве поглощающих покрытий, должны отвечать следующим основным требованиям: экономичность, высокая поглощательная способность излучения, хорошая теплопроводность и термическая стойкость, высокая адгезия с металлом, легкость снятия с поверхности, а также технологичность [18, 20].

Большинство поглощающих покрытий разработано для сплавов на железной основе, поскольку изделия из сталей и чугунов наиболее часто подвергаются лазерной термической обработке. Поглощающим покрытиям для лазерной обработки цветных сплавов уделяется значительно меньшее внимание. Во многом это обусловлено тем, что лазерная обработка алюминиевых сплавов сопряжена с более существенными трудностями вследствие высоких значений их теплоемкости, теплопроводности, электропроводности и коэффициента отражения лазерного излучения. Известно, что поглощательная способность материалов растет с уменьшением длины волны λ лазерного излучения. Тем не менее у алюминиевых сплавов она остается недостаточно высокой даже при использовании коротковолнового лазерного излучения. В частности, поглощательная способность алюминия для излучения CO₂-лазера ($\lambda = 10,6$ мкм) составляет 0,019, для излучения Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1,064$ мкм) – 0,08; для рубинового лазера ($\lambda = 0,694$ мкм) – 0,11; для аргонового лазера ($\lambda = 0,488$ мкм) – 0,19 [21, 22]. Следовательно, для качественной лазерной обработки алюминиевых сплавов применение поглощающих покрытий является необходимым условием. В настоящее время с этой целью применяют анодирование для получения пленки Al₂O₃ на поверхности сплава, а также специальные покрытия типа ВМЛ на основе лака и ФС-1М на основе алюмохромфосфата, которое увеличивает коэффициент поглощения до 90 % и применяется для лазерной обработки алюминиевых сплавов с оплавлением поверхности [18, 23]. Однако необходимость повышения эффективности производства делает чрезвычайно актуальной проблему разработки поглощающих покрытий из более дешевых и широкодоступных материалов.

Цель данной работы – исследование микроструктуры, микротвердости, шероховатости поверхности и химического состава литейного алюминиевого сплава АК7ч после поверхностной лазерной термической обработки с использованием новых поглощающих покрытий на основе декстрина. Декстрин относительно недорогой материал, который широко используется в различных отраслях промышленности. Благодаря наличию в молекуле полярных ковалентных связей различного типа (О–Н, С–Н, С–О) декстрина эффективно поглощает электромагнитное излучение инфракрасного диапазона [24, 25]. Выбор материала для обработки обусловлен тем, что в настоящее время непрерывно возрастает интерес к использованию силуминов в качестве материала для блоков цилиндров и деталей шатунно-поршневой группы бензиновых и дизельных двигателей внутреннего сгорания. По сравне-

нию с традиционно применяемыми блоками цилиндров из серого чугуна блоки из алюминиевых сплавов имеют ряд преимуществ: наряду с малым удельным весом они обладают высоким удельным модулем упругости, хорошей теплопроводностью, что обеспечивает значительную разгрузку термически нагруженных зон. Вследствие меньшей массы блоков цилиндров и деталей шатунно-поршневой группы снижается потребление горючего и, соответственно, выброс вредных веществ [26]. Однако эти сплавы характеризуются низкой механической прочностью и износостойкостью, которые можно повысить с помощью различных поверхностных обработок. В этой связи, исследование структуры и свойств сплава АК7ч, подвергнутого лазерному упрочнению, является актуальной научной и практической задачей.

2. Материал и методика эксперимента

Исследовали литейный алюминиевый сплав АК7ч (силумин) по ГОСТ 1583-93 промышленной плавки (табл. 1). Химический состав сплава определяли с использованием оптического эмиссионного спектрометра «SPECTROMAXx F».

Таблица 1 – Химический состав сплава АК7ч

Содержание легирующих элементов, мас. %													
Основных			Примесей										
Mg	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Ti+Zr	Pb	Sn	Be	Bi	Co
0,32	6,34	Ост.	0,25	0,006	0,012	0,03	0,02	0,02	0,002	0,003	0	0,012	0,009

Составы поглощающих покрытий на основе декстрина представлены в табл. 2. В качестве наполнителей с целью увеличения адгезии покрытия к обрабатываемой поверхности использовали $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ (натриевое жидкое стекло) и ZnO . Покрытия наносили на поверхность образцов алюминиевого сплава АК7ч путем окрашивания кистью в три тонких слоя с промежуточной сушкой при комнатной температуре в течение 10 мин после нанесения каждого слоя. Перед нанесением покрытий поверхность образцов подвергали механическому шлифованию и обезжировали ацетоном.

Таблица 2 – Химический состав поглощающих покрытий

Покрытие	Содержание компонента, об. %		
	13 % $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ –87 % H_2O (водный раствор декстрина)	$\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ (натриевое жидкое стекло)	ZnO
1	70	30	–
2	70	–	30

Лазерную термическую обработку поверхности образцов с нанесенными поглощающими покрытиями с оплавлением поверхности проводили на CO_2 -лазере Trumpf Lasercell 1005 непрерывного действия с длиной волны излучения $\lambda = 10,6$ мкм при мощности излучения $P = 5,0$ кВт и диаметре лазерного пятна на поверхности $d = 7$ мм и оптоволоконном лазере ЛС-10 непрерывного действия с длиной волны излучения $\lambda = 1,070$ мкм при мощности излучения $P = 5,0$ кВт и диаметре лазерного пятна на поверхности $d = 6$ мм (рис. 1). Скорость перемещения образца составила $V = 2$ м/мин при обработке с помощью обоих лазеров. В качестве критериев эффективности лазерной обработки использовали следующие характери-

стики: глубина (h) и ширина (D) зоны оплавления, степень измельчения структуры, микротвердость и шероховатость поверхности.

Микроструктуру сплава до и после лазерной обработки изучали методом оптической микроскопии с применением микроскопа Neophot-21. Микротвердость по методу восстановленного отпечатка определяли на приборе Shimadzu HNMV-G21DT при нагрузке 0,245 Н, скорости нагружения 40 мкм/с и выдержке под нагрузкой 15 с. Погрешность характеристик микротвердости по 10 измерениям определяли с доверительной вероятностью $p = 0,95$. Распределение элементов по глубине поверхностного слоя изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением микроскопа Tescan VEGA II XMU с системой рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа INCA ENERGY 450. Параметры шероховатости поверхности образцов определяли на участках размером $0,9 \times 1,2$ мм с помощью оптического профилометра Wyko NT-1100.

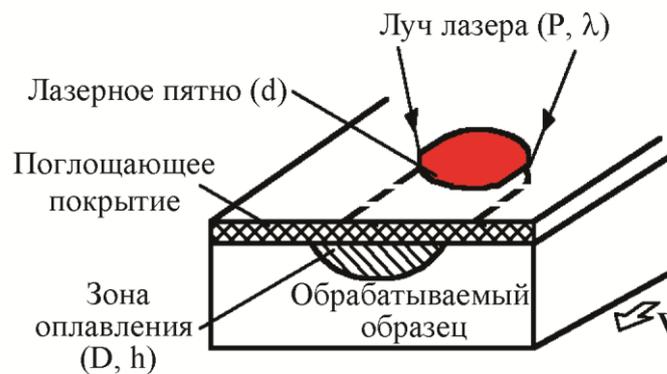
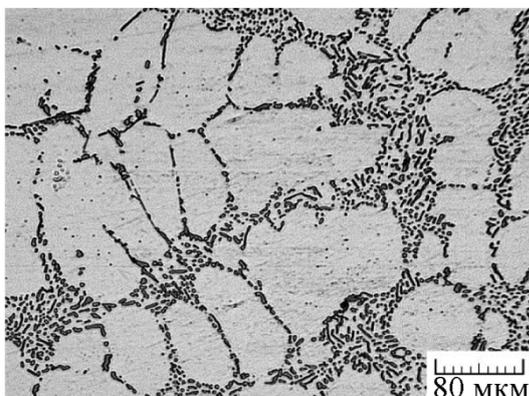


Рис. 1. Схема лазерной термической обработки с оплавлением поверхности:

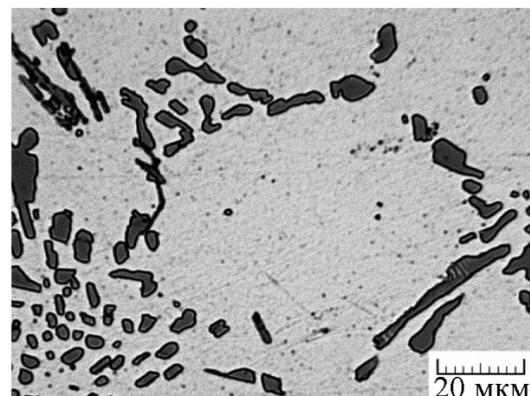
P – мощность лазерного излучения; λ – длина волны лазерного излучения;
 d – диаметр лазерного пятна на поверхности образца; V – скорость перемещения образца;
 D – ширина зоны оплавления; h – глубина зоны оплавления

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена микроструктура сплава АК7ч в исходном литом состоянии. Она состоит из дендритов α -Al и сетки крупных эвтектических кристаллов кремния по границам дендритных ячеек. Размер дендритных ячеек составляет $d_\alpha = 50\text{--}190$ мкм, размер кристаллов кремния $d_{Si} = 5\text{--}30$ мкм. В исходном состоянии сплав АК7ч имеет микротвердость 90 ± 6 HV 0,025.



a



б

Рис. 2. Микроструктура алюминиевого сплава АК7ч (оптическая микроскопия) в исходном литом состоянии

В табл. 3 и на рис. 3–5 представлены данные о структуре и свойствах поверхностного слоя алюминиевого сплава АК7ч после лазерной термической обработки с использованием двух поглощающих покрытий при обработке лазерным излучением с различной длиной волны. Для всех использованных составов поглощающих покрытий и типов лазеров в результате лазерной обработки на поверхности образцов сплава АК7ч были получены оплавленные слои значительной глубины (табл. 3, рис. 3). При этом глубина и ширина зоны оплавления, полученной с использованием поглощающего покрытия состава 1 больше, чем с использованием поглощающего покрытия состава 2. Эта закономерность сохраняется при обработке лазерным излучением с различной длиной волны. В частности, при обработке с помощью СО₂-лазера с использованием поглощающего покрытия состава 1 глубина зоны оплавления составляет $h = 1,16$ мм, ширина $D = 8,0$ мм, а с использованием поглощающего покрытия состава 2 глубина зоны оплавления составляет $h = 0,80$ мм, ширина $D = 5,4$ мм. При обработке с помощью оптоволоконного лазера с использованием поглощающего покрытия состава 1 глубина зоны оплавления составляет $h = 0,75$ мм, ширина $D = 7,0$ мм, а с использованием поглощающего покрытия состава 2 глубина зоны оплавления составляет $h = 0,55$ мм, ширина $D = 5,4$ мм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, покрытие состава 1 обладает более высокой поглощающей способностью, чем покрытие состава 2, а во-вторых, покрытия обоих составов поглощают излучение СО₂-лазера сильнее, чем излучение оптоволоконного лазера. Следует также отметить, что обработка образцов алюминиевого сплава АК7ч с помощью обоих лазеров без использования поглощающих покрытий не приводит к образованию оплавленных слоев на их поверхности.

Таким образом, использование поглощающих покрытий на основе декстрина приводит к образованию на поверхности алюминиевого сплава АК7ч оплавленных слоев значительной глубины (до 1,16 мм), что свидетельствует об их высокой поглощающей способности. При этом в зависимости от состава покрытия глубина зоны оплавления при обработке излучением СО₂-лазера с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм в 1,45–1,55 раза больше, чем при обработке излучением оптоволоконного лазера с длиной волны $\lambda = 1,070$ мкм, т. е. покрытия обоих составов более эффективны при обработке алюминиевого сплава излучением СО₂-лазера. Использование поглощающего покрытия состава 1 является более предпочтительным, так как в зависимости от типа лазера обеспечивает глубину зоны оплавления в 1,35–1,45 раза больше, чем поглощающее покрытие состава 2.

Таблица 3 – Глубина h и ширина D зоны оплавления, размер дендритных ячеек d_a , микротвердость HV 0,025 и шероховатость поверхности Ra в зоне оплавления алюминиевого сплава АК7ч после поверхностной лазерной термической обработки

Покрытие	Тип лазера	h , мм	D , мм	d_a , мкм	HV 0,025	Ra, мкм
1	СО ₂ -лазер	1,16	8,0	5,0–8,5	110±6	3,60
	Оптоволоконный лазер	0,75	7,0	5,0–7,0	100±7	1,03
2	СО ₂ -лазер	0,80	5,4	6,5–11,5	105±5	5,90
	Оптоволоконный лазер	0,55	5,4	5,5–8,0	100±3	3,90

В результате лазерной термической обработки происходит существенное измельчение структуры сплава АК7ч в зоне оплавления (табл. 3, рис. 3 и 4). При этом состав

поглощающего покрытия и тип лазера не оказывают существенного влияния на степень дисперсности структуры сплава АК7ч после лазерной обработки. В частности, размер дендритных ячеек составляет $d_a = 5,0-11,5$ мкм, а размер эвтектических кристаллов кремния по границам дендритных ячеек $d_{Si} = 0,5-2,0$ мкм, что на порядок меньше, чем в исходном литом состоянии ($d_a = 50-190$ мкм, $d_{Si} = 5-30$ мкм). Кристаллы кремния имеют округлую форму, что обусловлено их растворением в процессе лазерной обработки и последующей кристаллизацией с высокой скоростью при остывании поверхностного слоя. Подобное изменение микроструктуры наблюдали в сплаве АЛ4 (АК9ч) после лазерной обработки которого с помощью CO_2 -лазера размер дендритных ячеек в зоне оплавления составил 5–8 мкм [27], а в сплаве АЛ26 в результате лазерной обработки наблюдали уменьшение размера первичных кристаллов кремния в 18–40 раз, причем они имели форму, близкую к глобулярной [22].

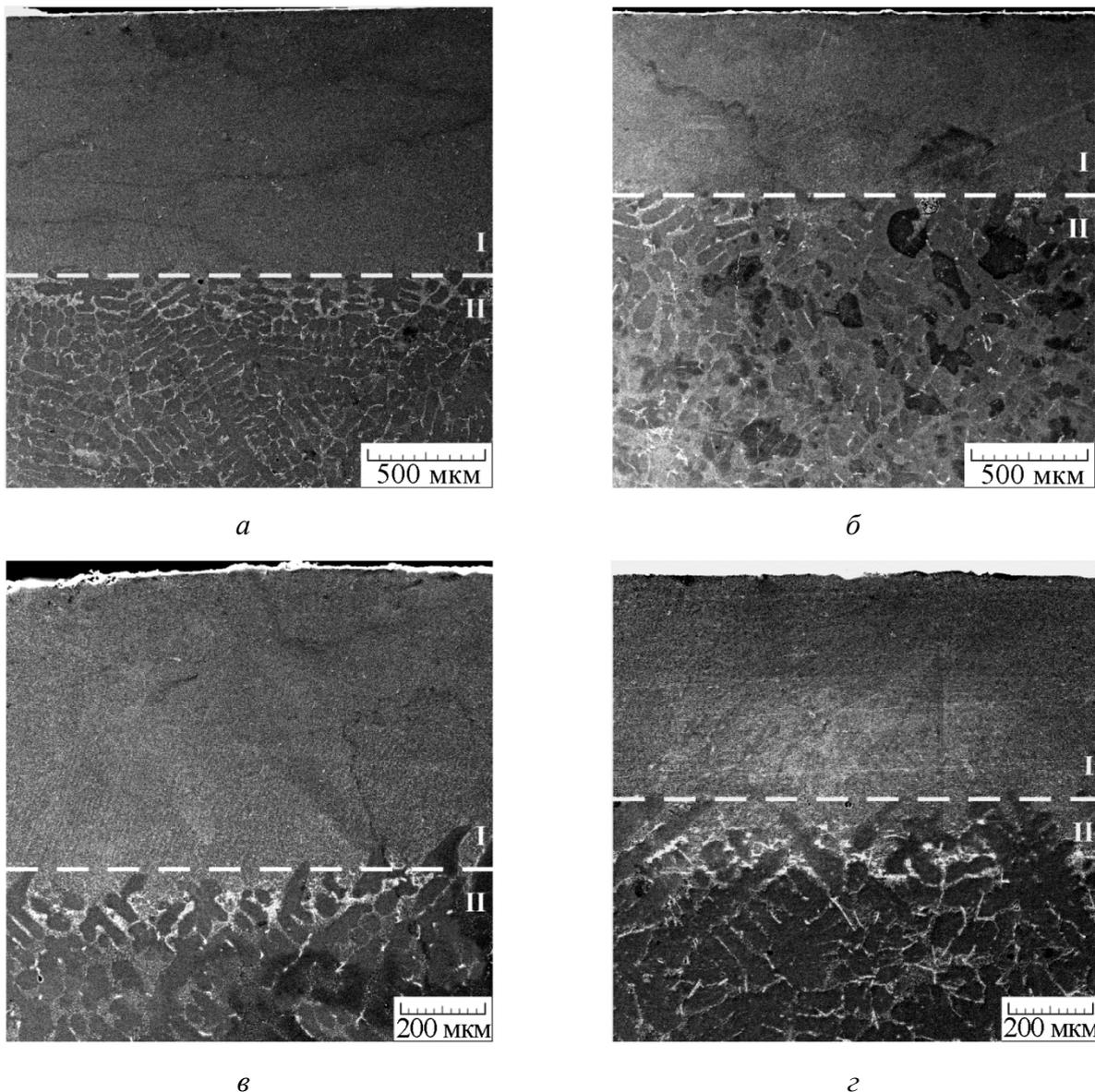


Рис. 3. Структура поверхностного слоя алюминиевого сплава АК7ч (электронная сканирующая микроскопия) после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающих покрытий составов I (а, б)

и 2 (*в, з*) при обработке с помощью CO₂-лазера (*а, в*) и оптоволоконного лазера (*б, з*).
I – зона оплавления, *II* – основной металл.

Лазерная термическая обработка также приводит к некоторому упрочнению поверхности алюминиевого сплава АК7ч (табл. 3). При этом состав поглощающего покрытия и тип лазера не оказывают существенного влияния на микротвердость сплава АК7ч после лазерной обработки. В частности, микротвердость поверхности сплава АК7ч возрастает от 90 до 100–110 HV 0,025, что обусловлено наблюдаемым измельчением структуры сплава АК7ч в зоне оплавления (табл. 3, рис. 3 и 4). Результаты измерения микротвердости на различной глубине также свидетельствуют о том, что более высокая твердость сплава АК7ч в зоне оплавления сохраняется вплоть до границы с основным металлом (рис. 5).

Таким образом, использование поглощающих покрытий на основе декстрина приводит к существенному измельчению структуры и некоторому упрочнению сплава АК7ч в зоне оплавления. При этом размер дендритных ячеек α -Al уменьшается от 50–190 мкм до 5,0–11,5 мкм, размер кристаллов кремния уменьшается от 5–30 мкм до 0,5–2,0 мкм, а микротвердость возрастает в 1,11–1,22 раза по сравнению со значением микротвердости сплава в исходном литом состоянии (90 HV 0,025). Состав поглощающего покрытия не оказывает существенного влияния на структуру и микротвердость сплава АК7ч после лазерной обработки.

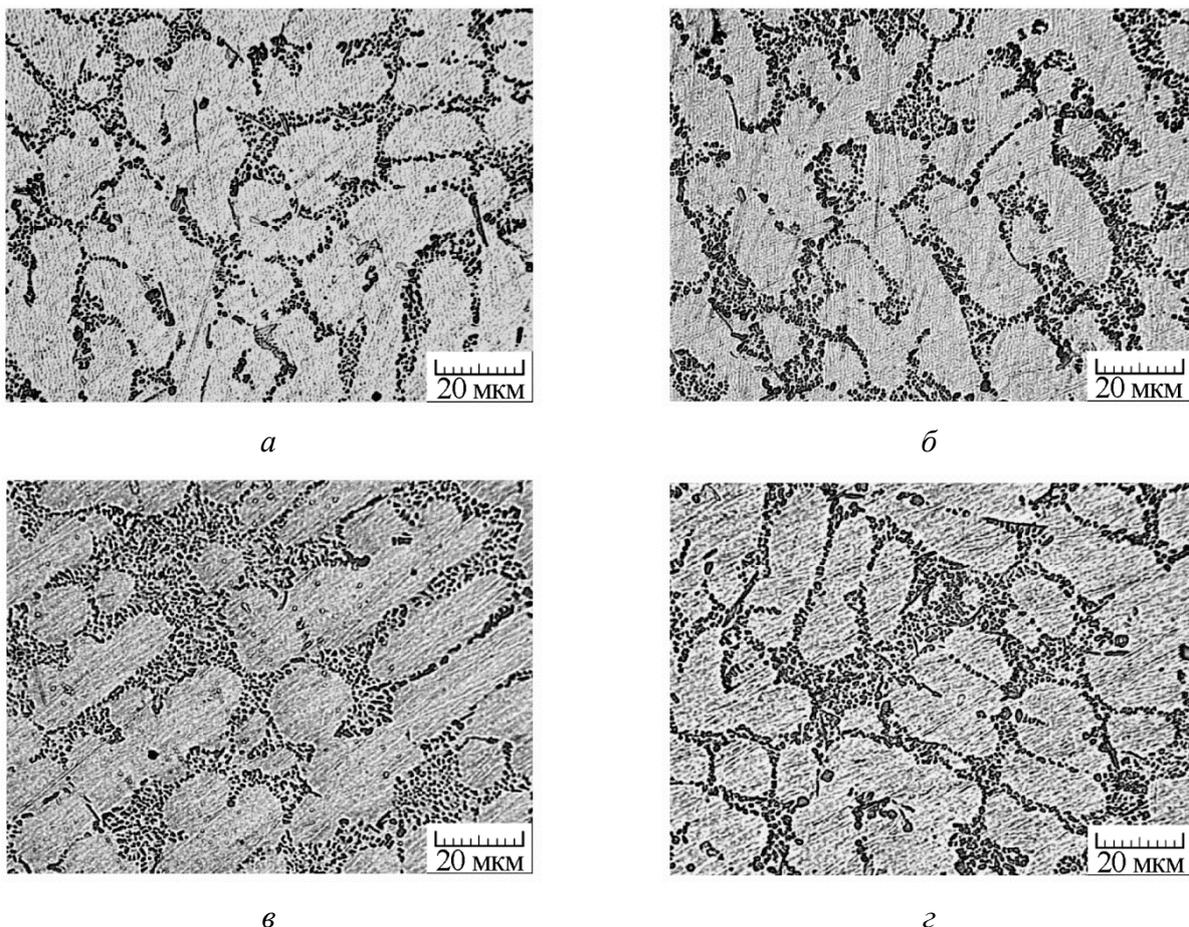


Рис. 4. Микроструктура алюминиевого сплава АК7ч в зоне оплавления (оптическая микроскопия) после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающих покрытий составов 1 (*а, б*) и 2 (*в, з*) при обработке с помощью CO₂-лазера (*а, в*) и оптоволоконного лазера (*б, з*)

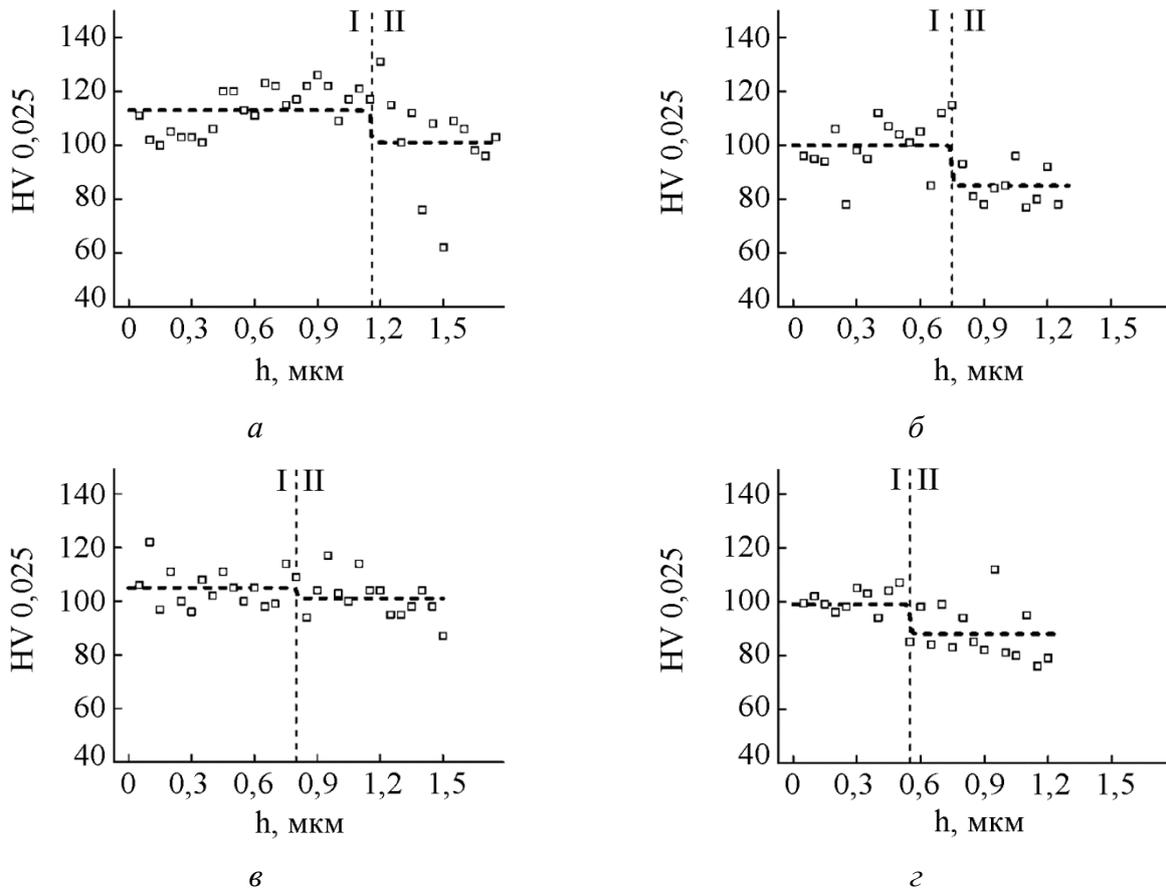


Рис. 5. Микротвердость $HV_{0,025}$ в поверхностном слое алюминиевого сплава АК7ч на различной глубине h после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающих покрытий составов 1 (*a*, *б*) и 2 (*в*, *г*) при обработке с помощью CO_2 -лазера (*a*, *в*) и оптоволоконного лазера (*б*, *г*).

I – зона оплавления, *II* – основной металл

В табл. 3 и на рис. 6 и 7 представлены результаты измерения шероховатости и рельефа поверхности алюминиевого сплава АК7ч после лазерной термической обработки. В частности, при обработке с помощью CO_2 -лазера, с использованием поглощающего покрытия составов 1 и 2, шероховатость поверхности R_a зоны оплавления составляет 3,60 и 5,90 μm соответственно, а при обработке с помощью оптоволоконного лазера – 1,03 и 3,90 μm . При этом в зависимости от состава покрытия шероховатость поверхности R_a зоны оплавления при обработке с помощью CO_2 -лазера несколько больше, чем при обработке с помощью оптоволоконного лазера. Это может быть обусловлено тем, что увеличение глубины проплавления, наблюдаемое при обработке с помощью CO_2 -лазера, согласно уравнению теплопроводности снижает подвод теплоты к фронту фазового перехода и уменьшает скорость его перемещения. В свою очередь это приводит к перегреву поверхностных слоев расплава, что способствует усилению конвективных потоков в расплаве [28]. Соответственно более интенсивные колебания расплава приводят к большей шероховатости поверхности алюминиевого сплава АК7ч после лазерной обработки.

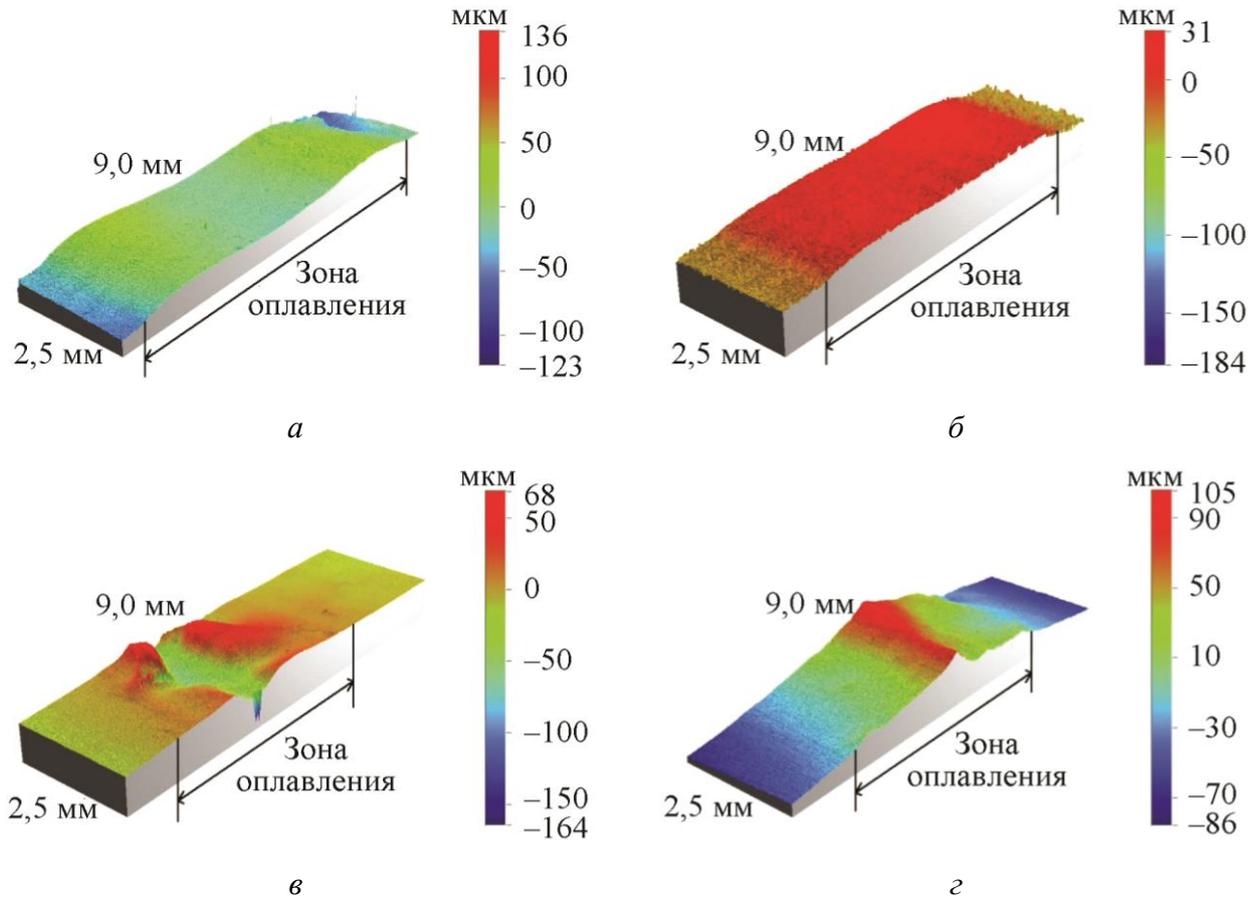


Рис. 6. Вид поверхности алюминиевого сплава АК7ч (оптическая профилометрия) после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающих покрытий составов 1 (а, б) и 2 (в, г) при обработке с помощью CO₂-лазера (а, в) и оптоволоконного лазера (б, г)

Основной причиной и движущей силой конвекции являются градиенты поверхностного натяжения и капиллярные силы. При лазерном нагреве в центре пучка температура тела максимальна и спадает к краям. Поверхностное натяжение жидкости (расплава) у зависит от температуры T и обычно уменьшается с ее ростом. Вследствие этого на поверхности возникает сила, направленная от центра светового пятна к его краям, и возникает движение жидкости [22]. После прекращения действия лазерного излучения поток тепла от расплава осуществляется через границу «жидкость – твердое тело», по механизму теплопроводности; с другой стороны, теплоотвод с поверхности раздела «газ – жидкость» является затрудненным (из-за низкой теплопроводности окружающего газа), поэтому поверхность ванны расплава остается еще жидкой, когда объем ванны уже затвердел, и из-за наличия начального импульса, возникшего в момент воздействия лазерного излучения, и ряда других факторов, колеблется после прекращения воздействия лазерного излучения вплоть до момента кристаллизации [29].

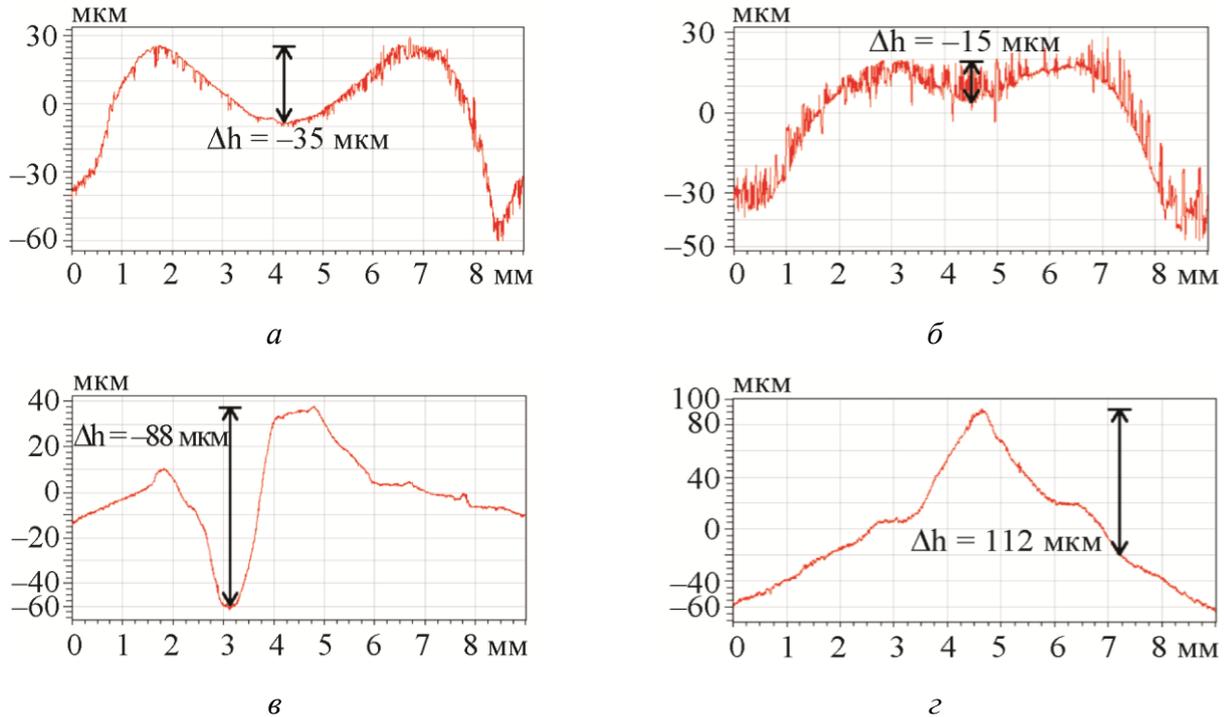


Рис. 7. Профиль сечения вдоль ширины зоны оплавления алюминиевого сплава АК7ч (оптическая профилометрия) после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающих покрытий составов 1 (а, б) и 2 (в, з) при обработке с помощью CO₂-лазера (а, в) и оптоволоконного лазера (б, з)

Из табл. 3 также следует, что при обработке лазерным излучением с различной длиной волны шероховатость поверхности Ra зоны оплавления, полученной с использованием поглощающего покрытия состава 2 больше, чем с использованием поглощающего покрытия состава 1. Кроме того, использование поглощающего покрытия состава 2, приводит к формированию глубокой впадины (рис. 6 в, 7 в) или выброса застывшего металла (рис. 6 з, 7 з) в центре зоны оплавления, тогда как при обработке с использованием поглощающего покрытия состава 1 поверхность образца в зоне оплавления более ровная с небольшим углублением между центром зоны и ее периферией (рис. 6 а, б, 7 а, б). Известно, что форма поверхности ванны расплава (вогнутая, выпуклая), направление конвективных потоков на поверхности (к краям или к центру жидкой ванны), отношение размеров (глубина/ширина) сечения лазерной дорожки и другие параметры зависят от значения и знака производной $\partial\sigma/\partial T$ (рис. 8). Для чистых веществ тепловая зависимость коэффициента поверхностного натяжения $\partial\sigma/\partial T$ всегда меньше нуля (рис. 8 а), однако наличие даже микропримесей как поверхностно-активных веществ, так и поверхностно-инактивных веществ, может привести к смене знака производной $\partial\sigma/\partial T$ (рис. 8 б) и кардинально изменить характер конвекции при лазерной обработке [22]. Исследование химического состава поверхностного слоя алюминиевого сплава АК7ч после обработки с помощью оптоволоконного лазера с использованием поглощающего покрытия состава 2 показало повышенное содержание цинка (до 0,2 мас. %) и кислорода (до 1,25 мас. %) в зоне оплавления в слое толщиной до 45 мкм по сравнению с содержанием в более глубоких слоях и в основном металле (рис. 9). Это свидетельствует о частичном разрушении поглощающего покрытия состава 2 при лазерной обработке с помощью оптоволоконного лазера и попадании частиц оксида цинка ZnO из поглощающего покрытия в расплав, что, по-видимому, является причиной изменения конвекционных потоков в расплаве и формирования выпуклой формы зоны оплавления (рис. 6 з, 7 з). Полученные резуль-

таты свидетельствуют о том, что поглощающее покрытие состава 2 характеризуется термической нестабильностью в данных условиях нагрева. Следует отметить, что наблюдаемое повышенное содержание цинка и кислорода не влияет на микротвердость сплава АК7ч после лазерной обработки (табл. 3).

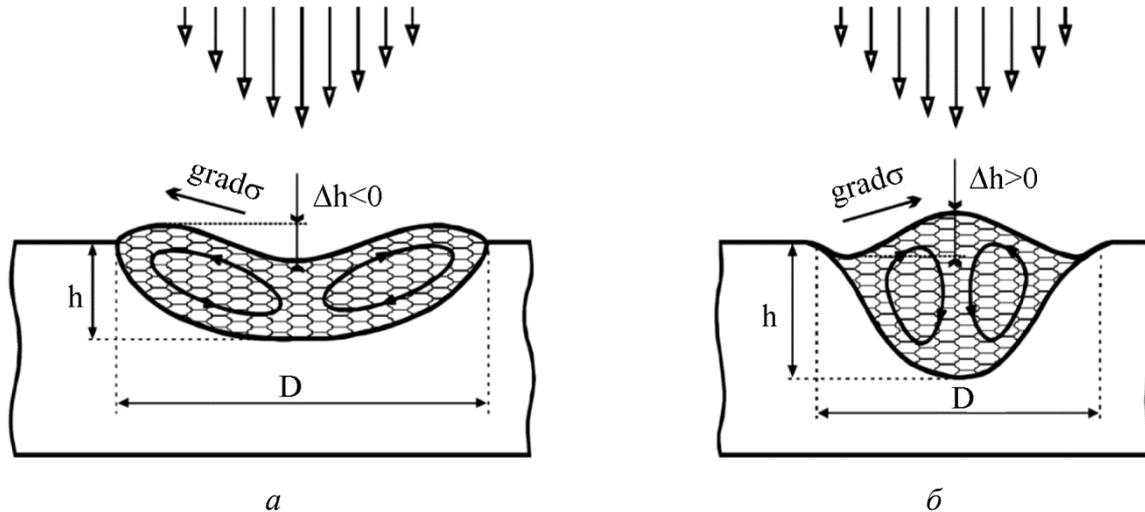


Рис. 8. Характер перемешивания жидкости в ванне расплава при $\partial\sigma/\partial T < 0$ (а) и $\partial\sigma/\partial T > 0$ (б). Δh – величина деформации поверхности; σ – поверхностное натяжение расплава; T – температура; D – ширина зоны оплавления; h – глубина зоны оплавления [22]

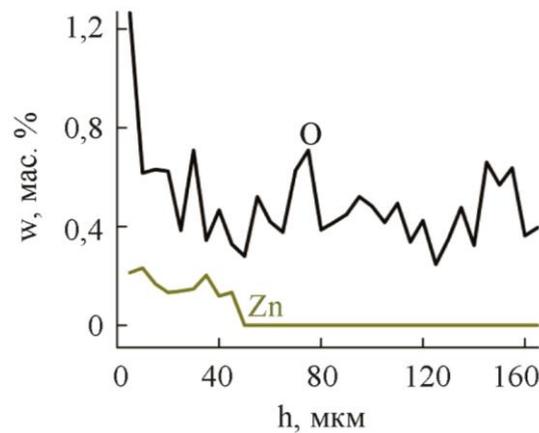


Рис. 9. Массовые доли элементов w в поверхностном слое алюминиевого сплава АК7ч на различной глубине h (энергодисперсионный микроанализ) после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающего покрытия состава 2 при обработке с помощью оптоволоконного лазера

Величина деформации поверхности при лазерном плавлении Δh пропорциональна производной $\partial\sigma/\partial T$ и увеличивается с ростом разности температур поверхности жидкости на границе и в центре зоны оплавления [22]. Из рис. 7 видно, что при лазерной обработке алюминиевого сплава АК7ч с использованием поглощающего покрытия состава 2 величина Δh больше, чем с использованием поглощающего покрытия состава 1. Это свидетельствует о менее равномерном нагреве поверхности сплава в процессе обработки с использованием данного покрытия, обусловленном его термической нестабильностью. Неравномерный нагрев может являться причиной большей шероховатости поверхности, а также меньшей

глубины и ширины зоны оплавления, полученной с использованием поглощающего покрытия состава 2, по сравнению с размерами зоны оплавления, полученной с использованием поглощающего покрытия состава 1 (табл. 3; рис. 3).

На рис. 10 и 11 представлены данные о распределении элементов в поверхностном слое алюминиевого сплава АК7ч после лазерной термической обработки с использованием двух поглощающих покрытий при обработке с помощью CO₂-лазера. Видно, что по сравнению с основным металлом зона оплавления характеризуется более равномерным распределением легирующих элементов, обусловленным ее дисперсной структурой (табл. 3; рис. 3 и 4). Это свидетельствует о хорошем перемешивании расплава при лазерной обработке. Согласно оценкам [22], за время существования жидкой ванны расплава жидкость в ней успевает совершить несколько сотен оборотов, т. е. перемешивание является полным.

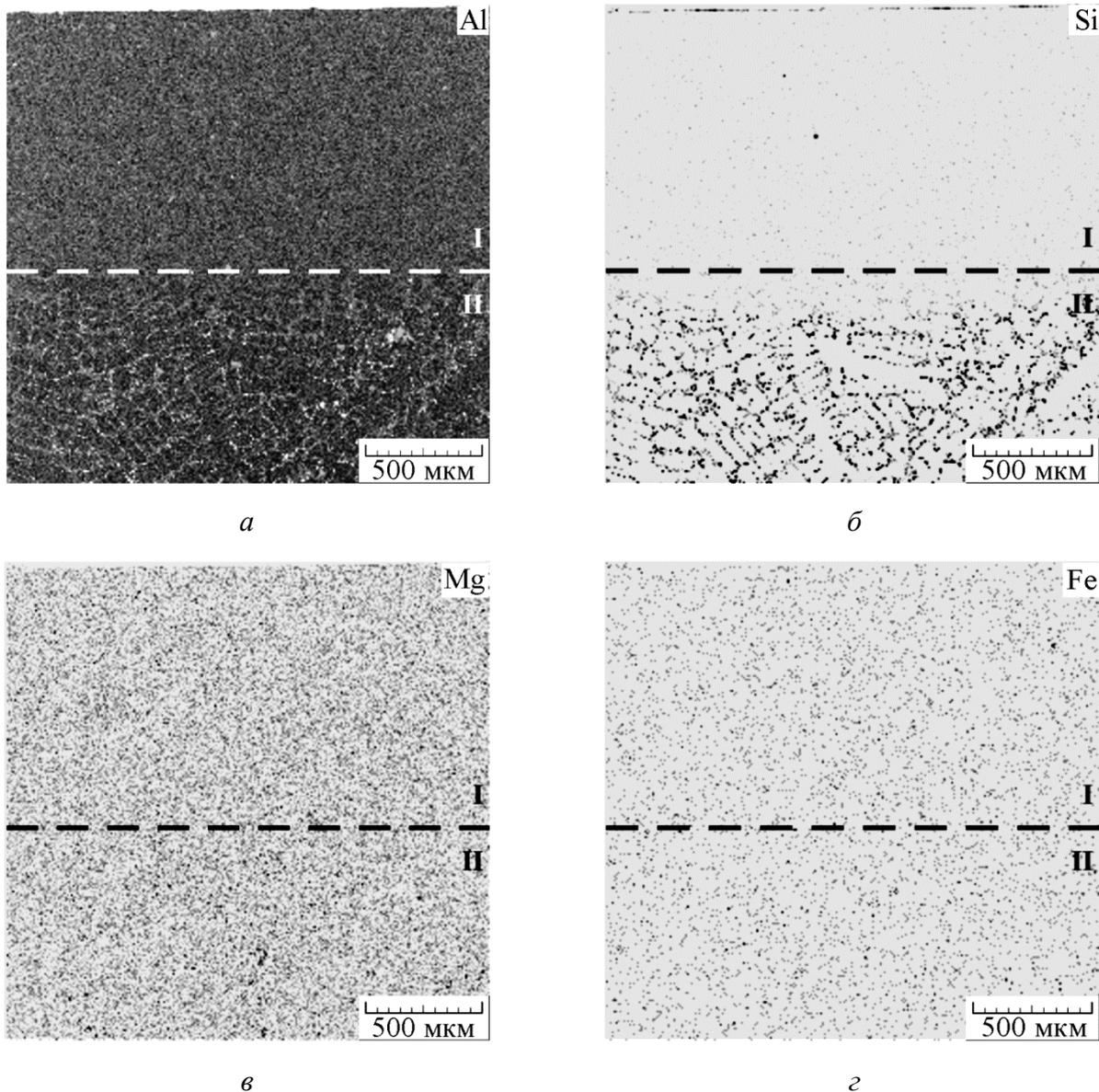


Рис. 10. Карты элементов в поверхностном слое алюминиевого сплава АК7ч (энергодисперсионный микроанализ) после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающего покрытия состава 1 при обработке с помощью CO₂-лазера.
I – зона оплавления; II – основной металл

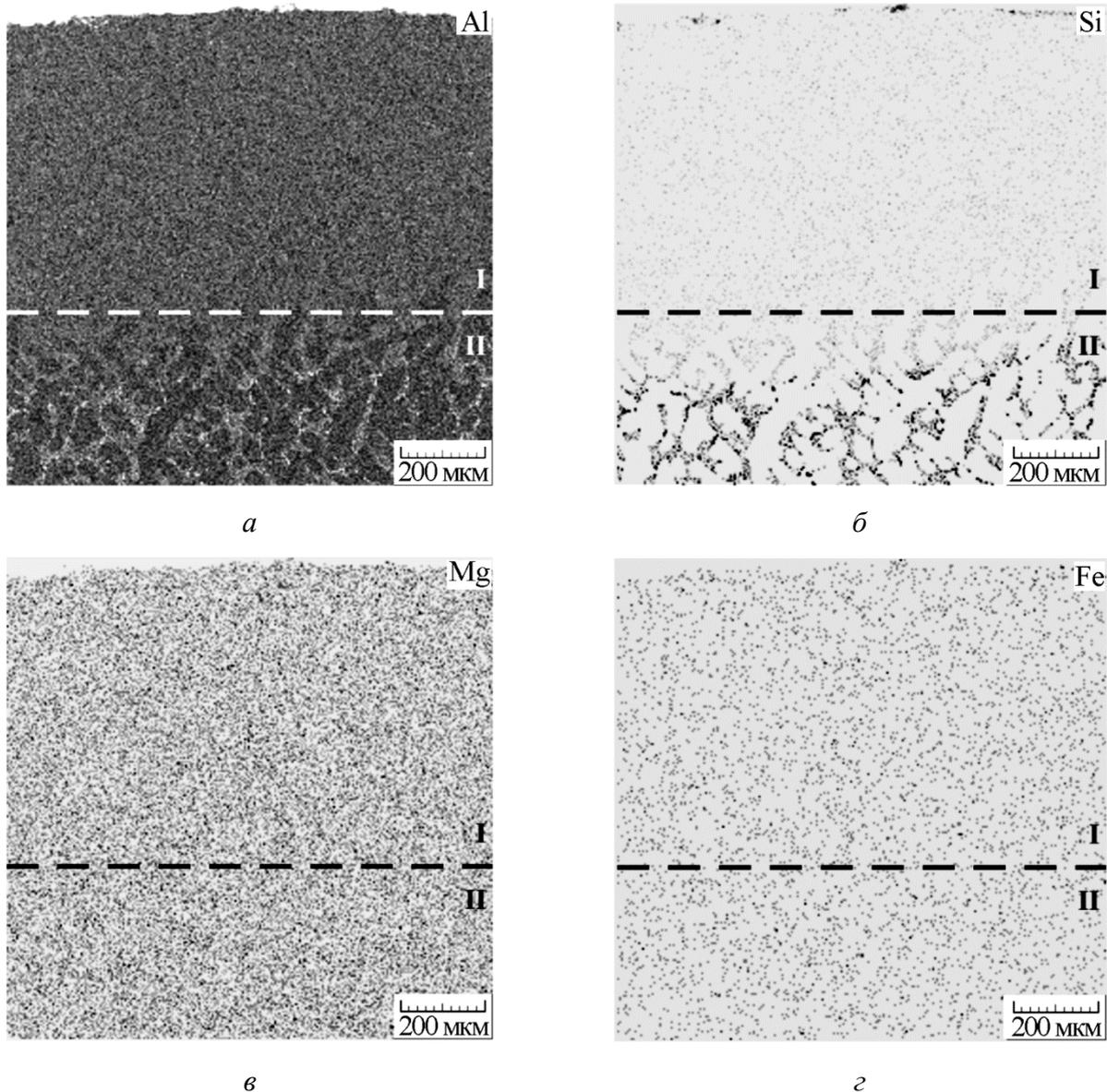


Рис. 11. Карты элементов в поверхностном слое алюминиевого сплава АК7ч (энергодисперсионный микроанализ) после поверхностной лазерной термической обработки с использованием поглощающего покрытия состава 2 при обработке с помощью CO₂-лазера. I – зона оплавления; II – основной металл

Таким образом, в зависимости от состава покрытия шероховатость поверхности Ra зоны оплавления при обработке с помощью CO₂-лазера в 1,5–3,5 раза выше, чем при обработке с помощью оптоволоконного лазера, что обусловлено более интенсивными колебаниями расплава вследствие увеличения глубины проплавления при обработке с помощью CO₂-лазера. В зависимости от типа лазера шероховатость поверхности Ra зоны оплавления, полученной с использованием поглощающего покрытия состава 2, в 1,6–3,8 раза больше, чем с использованием поглощающего покрытия состава 1. Это также обусловлено усилением интенсивности колебаний расплава вследствие более неравномерного нагрева поверхности сплава в процессе обработки с использованием покрытия состава 2. Такое поведение поглощающего покрытия состава 2 может быть вызвано его термической нестабильностью, о чем свидетельствует частичное разрушение покрытия при лазерной обработке с помощью оптоволоконного лазера, приводящее к повышенному содержанию цинка (до 0,2 мас. %) и кисло-

рода (до 1,25 мас. %) в зоне оплавления в слое толщиной до 45 мкм. При этом использование поглощающих покрытий обоих составов обеспечивает равномерное распределение легирующих элементов в зоне оплавления, что свидетельствует о хорошем перемешивании расплава при лазерной обработке. Для обеспечения наилучшего качества поверхности и наибольшей глубины зоны оплавления, лазерную обработку алюминиевого сплава АК7ч целесообразно проводить с использованием поглощающего покрытия состава 1 с помощью как CO₂-лазера, так и оптоволоконного лазера.

4. Заключение

Исследована микроструктура, микротвердость, шероховатость поверхности и химический состав литейного алюминиевого сплава АК7ч после поверхностной лазерной термической обработки с использованием новых поглощающих покрытий на основе декстрина составов 1 (водный раствор декстрина + Na₂O(SiO₂)_n) и 2 (водный раствор декстрина + ZnO). Обработку проводили на CO₂-лазере с длиной волны излучения 10,6 мкм и оптоволоконном лазере с длиной волны излучения 1,070 мкм.

Установлено, что использование поглощающих покрытий на основе декстрина приводит к образованию на поверхности алюминиевого сплава АК7ч оплавленных слоев значительной глубины, что свидетельствует об их высокой поглощающей способности. В частности, при обработке с помощью CO₂-лазера с использованием поглощающего покрытия составов 1 и 2 глубина зоны оплавления составляет соответственно 1,16 и 0,80 мм, а при обработке с помощью оптоволоконного лазера, соответственно, 0,75 и 0,55 мм. При этом в зависимости от состава покрытия глубина зоны оплавления при обработке излучением CO₂-лазера в 1,45–1,55 раза больше, чем при обработке излучением оптоволоконного лазера, т. е. покрытия обоих составов более эффективны при обработке алюминиевого сплава излучением CO₂-лазера. Использование поглощающего покрытия состава 1 является более предпочтительным, так как в зависимости от типа лазера обеспечивает глубину зоны оплавления в 1,35–1,45 раза больше, чем поглощающее покрытие состава 2.

В результате лазерной термической обработки с использованием поглощающих покрытий обоих составов происходит существенное измельчение структуры и некоторое упрочнение сплава АК7ч в зоне оплавления. При этом размер дендритных ячеек б-Аl уменьшается от 50–190 мкм до 5,0–11,5 мкм, размер кристаллов кремния уменьшается от 5–30 мкм до 0,5–2,0 мкм, а микротвердость возрастает в 1,11–1,22 раза по сравнению со значением микротвердости сплава в исходном литом состоянии (90 HV_{0,025}). Состав поглощающего покрытия не оказывает существенного влияния на структуру и микротвердость сплава АК7ч после лазерной обработки.

Исследование рельефа поверхности показало, что при обработке с помощью CO₂-лазера с использованием поглощающего покрытия составов 1 и 2, шероховатость поверхности Ra зоны оплавления составляет соответственно 3,60 и 5,90 мкм, а при обработке с помощью оптоволоконного лазера 1,03 и 3,90 мкм. При этом в зависимости от состава покрытия шероховатость поверхности Ra зоны оплавления при обработке с помощью CO₂-лазера в 1,5–3,5 раза выше, чем при обработке с помощью оптоволоконного лазера, что обусловлено более интенсивными колебаниями расплава вследствие увеличения глубины проплавления при обработке с помощью CO₂-лазера. В зависимости от типа лазера шероховатость поверхности Ra зоны оплавления, полученной с использованием поглощающего покрытия состава 2, в 1,6–3,8 раза больше, чем с использованием поглощающего покрытия состава 1. Это также обусловлено усилением интенсивности колебаний расплава вследствие менее равномерного нагрева поверхности сплава в процессе обработки с использованием покрытия состава 2. Такое поведение поглощающего покрытия состава 2 может быть вызвано его термической нестабильностью, о чем свидетельствует частичное разрушение покрытия при лазерной обработке с помощью оптоволоконного лазера, приводящее к повышенному содержанию цин-

ка (до 0,2 мас. %) и кислорода (до 1,25 мас. %) в зоне оплавления в слое толщиной до 45 мкм. При этом использование поглощающих покрытий обоих составов обеспечивает равномерное распределение легирующих элементов в зоне оплавления, что свидетельствует о хорошем перемешивании расплава при лазерной обработке.

Таким образом, для обеспечения наилучшего качества поверхности и наибольшей глубины зоны оплавления, лазерную обработку алюминиевого сплава АК7ч целесообразно проводить с использованием поглощающего покрытия состава 1 с помощью как CO₂-лазера, так и оптоволоконного лазера.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Комплексной программы УрО РАН (проект № 18-10-1-40) и в рамках государственного задания ФАНО России по теме «Структура» № АААА-А18-118020190116-6.

Электронная сканирующая и оптическая микроскопия, оптическая профилометрия и микродюрометрия выполнены в ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность Л.А. Одинцовой за участие в разработке составов поглощающих покрытий и проведение обработки образцов на оптоволоконном лазере.

Литература

1. On the possibility of increasing the service life of high-power laser optics through the use of polycrystalline diamond windows with a central monocrystalline area / M. V. Rogozhin, V. E. Rogalin, M. I. Krymskii, I. A. Kaplunov // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2018. – Iss. 1. – P. 34–40. – URL: http://dream-journal.org/issues/2018-1/2018-1_132.html
2. Влияние лазерной обработки на структуру, износостойкость и усталостные свойства высокопрочного чугуна / А. В. Макаров, И. Ю. Малыгина, А. Л. Осинцева // *Физика и химия обработки материалов*. – 2006. – № 4. – С. 46–55.
3. Pugacheva N. B., Michurov N. S., Trushina E. B. Peculiarities of the structure of welded aluminum alloy joints // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 5. – P. 58–71. – URL: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_43.html
4. Макаров А. В., Соболева Н. Н. Формирование износостойких NiCrBSi покрытий лазерной наплавкой и комбинированными обработками // *Перспективные материалы*. – Т. VII : учебное пособие / под ред. Д. Л. Мерсона. – Тольятти : ТГУ, 2017. – 292 с. – Глава 5. – С. 167–238.
5. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой / А. В. Макаров, Н. Н. Соболева, И. Ю. Малыгина, А. Л. Осинцева // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2015. – № 3. – С. 39–46.
6. Влияние химического состава на трибологические свойства хромоникелевых покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки / А. В. Макаров, Р. А. Саврай, А. Л. Осинцева, И. Ю. Малыгина // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*. – 2009. – № 2 (44). – С. 28–33.
7. Eddy-current testing of the hardness, wear resistance, and thickness of coatings prepared by gas-powder laser cladding / A. V. Makarov, E. S. Gorkunov, I. Yu. Malygina, L. Kh. Kogan, R. A. Savrai, A. L. Osintseva // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. – 2009. – Vol. 45, iss. 11. – P. 797–805. – DOI: 10.1134/S1061830909110060.
8. Влияние микроструктуры и фазового состава на трибологические свойства NiCrBSi лазерных покрытий / Н. Н. Соболева, И. Ю. Малыгина, А. Л. Осинцева, Н. А. Поздеева // *Известия Самарского научного центра РАН*. – 2011. – Т. 13, № 4 (3). – С. 869–873.

9. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю. Роль упрочняющих фаз в сопротивлении абразивному изнашиванию NiCrBSi покрытий, сформированных лазерной наплавкой // Трение и износ. – 2017. – Т. 38, № 4. – С. 311–318.
10. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi-TiC с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки / А. В. Макаров, Н. Н. Соболева, И. Ю. Малыгина, А. Л. Осинцева // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 11 (107). – С. 38–44.
11. The tribological performances of a NiCrBSi-TiC laser-clad composite coating under abrasion and sliding friction / A. V. Makarov, N. N. Soboleva, I. Yu. Malygina, A. L. Osintseva // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 3. – P. 83–97. – URL: http://dream-journal.org/Issues/2015-3/2015-3_33.html
12. Контактная выносливость NiCrBSi покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки / Р. А. Саврай, А. В. Макаров, Н. Н. Соболева, И. Ю. Малыгина, А. Л. Осинцева // *Обработка металлов*. – 2014. – № 4 (65). – С. 43–51.
13. Eddy-current testing of fatigue degradation under contact loading of NiCrBSi coatings obtained through gas-powder laser cladding / R. A. Savrai, A. V. Makarov, E. S. Gorkunov, L. Kh. Kogan, N. N. Soboleva, I. Yu. Malygina, A. L. Osintseva // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. – 2015. – Vol. 51, iss. 11. – P. 692–704. – DOI: 10.1134/S1061830915110042.
14. The behavior of gas powder laser clad NiCrBSi coatings under contact loading / R. A. Savrai, A. V. Makarov, N. N. Soboleva, I. Yu. Malygina, A. L. Osintseva // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2016. – Vol. 25, iss. 3. – P. 1068–1075.
15. Eddy-current testing of the fatigue degradation of a gas powder laser clad NiCrBSi-Cr₃C₂ composite coating under contact fatigue loading / R. A. Savrai, A. V. Makarov, E. S. Gorkunov, N. N. Soboleva, L. Kh. Kogan, I. Yu. Malygina, A. L. Osintseva, N. A. Davydova // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1915, no. 040049. – P. 1–4. – DOI: 10.1063/1.5017397.
16. Повышение микромеханических свойств и износостойкости хромоникелевого лазерного покрытия финишной фрикционной обработкой / А. В. Макаров, Н. Н. Соболева, Р. А. Саврай, И. Ю. Малыгина // *Вектор науки ТГУ*. – 2015. – № 4 (34). – С. 60–67.
17. Ходаковский В. М. Технологические аспекты выбора оборудования для лазерного упрочнения деталей // *Вестник Морского государственного университета. Серия : Судостроение и судоремонт*. – 2011. – Вып. 47. – С. 8–13.
18. Кострицкий В. В., Лисовский А. Л. Повышение поглощательной способности поверхностного слоя металла при лазерном воздействии с помощью поглощающих покрытий // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В : Промышленность. Прикладные науки. Машиностроение*. – 2013. – № 3. – С. 97–101.
19. Шастин В. И. Пути повышения эффективности лазерного термоупрочнения железоуглеродистых сплавов // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*. – 2015. – № 11 (133). – С. 117–121.
20. *Промышленное применение лазеров / под ред. Г. Кебнера*. – М. : Машиностроение, 1988. – 280 с.
21. Коваленко В. С., Головки Л. В., Черненко В. С. Упрочнение и легирование деталей машин лучом лазера. – Киев : Техника, 1990. – 191 с.
22. Климков Ю. М., Майоров В. С., Хорошев М. В. Взаимодействие лазерного излучения с веществом : учебное пособие. – М. : МИИГАиК, 2014. – 108 с.
23. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И. Технологические процессы лазерной обработки : учебное пособие для вузов / под ред. А. Г. Григорьянца. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 664 с.
24. Predoi D. A study on iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2007. – Vol. 2, no. 1. – P. 169–173.

25. Вайзман Ф. Л. Основы органической химии : учебное пособие для вузов / пер. с англ. под ред. А. А. Потехина. – СПб : Химия, 1995. – 464 с.
26. Криштал М. М., Ивашин П. В., Коломиец П. В. Использование технологии микродугового оксидирования при разработке ДВС с блоком цилиндров из алюминиевого сплава // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – Т. 12, № 4. – С. 242–246.
27. Упрочнение алюминиевого сплава АЛ4 излучением CO₂-лазера / В. Д. Кальнер, В. И. Волгин, В. М. Андрияхин, В. К. Седунов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 12. – С. 131–134.
28. Либенсон М. Н., Яковлев Е. Б., Шандыбина Г. Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). – Часть II : Лазерный нагрев и разрушение материалов : учебное пособие / под общ. ред. В. П. Вейко. – СПб. : НИУ ИТМО, 2014. – 181 с.
29. Кузнецов П. М., Федоров В. А. Особенности формирования рельефа на поверхности металлов в зоне воздействия лазерного излучения // Вестник Тольяттинского государственного университета. – 2015. – Т. 20, № 4. – С. 872–877.



Received: 31.08.2018
Revised: 28.09.2018
Accepted: 26.10.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.106-115

STUDYING THE ADHESION STRENGTH AND MECHANICAL PROPERTIES OF COATINGS ON ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY SAMPLES

S. V. Smirnov^{1, a)}, D. A. Konovalov^{1, b)*}, S. T. Kalashnikov², and E. O. Smirnova^{1, c)}

¹IES UB RAS, 34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russian Federation

²South-Ural SC UB RAS, Ilmen Nature Reserve, Chelyabinsk Region, 454000, Miass, Russian Federation

a)  <https://orcid.org/0000-0002-2083-5377> ;  smirnov.sergy@bk.ru ;
 b)  <https://orcid.org/0000-0002-8255-0457> ;  satterkein@yandex.ru;
 c)  <https://orcid.org/0000-0002-3954-2873> ;  oleandreo@yandex.ru

*Corresponding author. E-mail: satterkein@yandex.ru

Address for correspondence: 620049, Ekaterinburg, ul. Komsomolskaya, 34, Russian Federation

Tel.: (343) 362 30 27; Fax: (343) 374 53 30

The paper presents results of comparative studies of the mechanical properties and adhesive strength of a hard anodic oxide coating and a coating applied on the surface of the AMg6 aluminum-magnesium alloy by chromating, widely used in the construction of rocket and space equipment. It is established that, among all the investigated protective coatings on the AMg6 aluminum-magnesium alloy, an anodic oxide coating additionally impregnated with the Anakrol-204 anaerobic adhesive sealant has the best combination of mechanical properties and resistance to adhesive fracture under local effects.

Keywords: anodic oxide coatings, adhesion, scratch test, indentation.

Acknowledgment

The research was performed with the use of the equipment of the Plastometriya collective use center affiliated to IES UB RAS, Ekaterinburg, according to the work schedule of the Comprehensive Basic Research Program of UB RAS, project no. 18-11-1-11.

References

1. Tomashov N.D., Tyukina M.N., Zalivalov F.P. *Tolstosloinoe anodirovanie alyuminiya i ego splavov* [Thick-Layer Anodizing of Aluminum and its Alloys]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1968, 156 p. (In Russian).
2. Anurev V.I. *Spravochnik konstruktora_mashinostroitel'ya* [Handbook of Mechanical Engineer]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001, vol. 1, ed. 8, 920 p. (In Russian).
3. GOST 9.303-84. *Edinye trebovaniya k zashchite ot korrozii i stareniya. Pokritiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Osnovnie trebovaniya k vyboru*. [Unified system of corrosion and ageing protection. Metallic and non-metallic inorganic coatings. General requirements for selection]. (In Russian).
4. Artur V. Brake. *Tekhnologii anodirovaniya alyuminiya* [Aluminum Anodizing Technology]. Moscow, Interall Publ., 2000. (In Russian).
5. Sorokozherdiev A. V. Operation of rocket and space equipment. *Reshetnevskie Chteniya*, 2011, no. 15, vol. 1, pp. 301–302. (In Russian).

6. *Poverkhnostnyye sloi i vnutrennie granitsy razdela v geterogennykh materialakh* [Surface Layers and Internal Interfaces in Heterogeneous Materials, V.E. Panin, ed.]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2006, 520 p. (In Russian).
7. Volinsky A.A., Moody N.R., Gerberich W.W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates (Overview). *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 441–466. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00354-8.
8. Bull S.J., Berasetegui E.G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 2006, vol. 39, pp. 99–114. DOI 10.1016/j.triboint.2005.04.013.
9. Brusentseva T.A., Filippov A.A., Fomin V.M., Smirnov S.V., Veretennikova I.A. Modification of Epoxy Resin with Silica Nanoparticles and Process Engineering of Composites Based on Them. *Mech. Compos. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 531–538. DOI: 10.1007/s11029-015-9523-6.
10. Hutchinson J.W., Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials. *Advances in Applied Mechanics*, 1992, vol. 29, pp. 63–191. DOI 10.1016/S0065-2156(08)70164-9.
11. ISO 14577-1:2002, Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, part 1: test method.
12. GOST R 8.748-2011. *Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmereniy. Metally i splavy. Izmerenie tverdosti i drugikh kharakteristik materialov pri instrumentalnom indentirovanii* [State system for ensuring the uniformity of measurements. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters]. (In Russian).
13. Bull S.J. Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface & Coatings Technology*, 1991, vol. 50, iss. 1, pp. 25–32. DOI 10.1016/0257-8972(91)90188-3.
14. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load-displacement sensing indentation experiments. *Mater. Res.*, 1992, vol. 7, iss. 6, pp. 1564–1583. DOI 10.1557/JMR.1992.1564.

Подана в журнал: 31.08.2018

УДК 620.179.4

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.106-115

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОБРАЗЦАХ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВОГО СПЛАВА

С. В. Смирнов^{1, а)}, Д. А. Коновалов^{1, б)*}, С. Т. Калашников², Е. О. Смирнова^{1, в)}

¹Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, Российская Федерация

²Южно-Уральский научный центр УрО РАН, Ильменский заповедник, Челябинская область,
г. Миасс, Российская Федерация

а)  <https://orcid.org/0000-0002-2083-5377> ;  smirnov.sergy@bk.ru ;

б)  <https://orcid.org/0000-0002-8255-0457> ;  satterkein@yandex.ru;

в)  <https://orcid.org/0000-0002-3954-2873> ;  oleandreo@yandex.ru

* Ответственный автор. Электронная почта: satterkein@yandex.ru

Адрес для переписки: 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34, Российская Федерация

Тел.: +7 (343) 362–30–27; факс: +7 (343) 374–53–30

Представлены результаты сравнительных исследований механических свойств и адгезионной прочности анодно-окисного твердого покрытия и покрытия, нанесенного методом хроматирования на поверхность алюминий-магниевого сплава АМг6, широко используемого в конструкциях ракетно-космической техники. Установлено, что наилучший комплекс механических свойств и сопротивление адгезионному разрушению при локальном воздействии из исследованных защитных покрытий на алюминий-магниевого сплаве АМг6 имеет анодно-окисное твердое покрытие, дополнительно пропитанное анаэробным клеем-герметиком Анакрол-204.

Ключевые слова: анодно-окисные покрытия, адгезия, скретч-тест, индентирование.

1. Введение

Твердое анодно-окисное покрытие на поверхности алюминиевых сплавов используется для изделий, работающих в условиях повышенных контактных нагрузок и трения [1, 2], в том числе и для защиты от коррозии поверхностей элементов конструкций ракетно-космической техники. Поэтому помимо антикоррозионных свойств покрытия должны обеспечивать прочность и износостойчивость контактирующих поверхностей. Покрытие формируется гальваническим методом в электролитах серной или хромовой кислот по режимам в соответствии с ГОСТ 9.303-84 [3]. Покрытие после нанесения на поверхность металла имеет значительную пористость, и для придания антикоррозионных свойств его подвергают дополнительной обработке, призванной уменьшить размер и закупорить поры. Обычно для этого осуществляется выдерживание изделия в кипящей воде, при котором происходит снижение пористости в результате химической адсорбции воды и гидроксильных ионов на поверхности пор и кристаллизации электролита, а также используется пропитка поверхности покрытий клеями и лаками [1, 2, 4]. В работе [5] отмечается эффективность использования пропитки из клея-герметика Анакрол-204 для повышения долговечности покрытия на алюминий-магниевого сплаве внутренней поверхности пневмоканалов для ракетной техники из алюминиевых сплавов, подвергающихся периодическому контактному механическому взаимодействию с запорной арматурой. Анодно-окисные покрытия используются также в качестве подслоя для нанесения защитных и декоративных лакокрасочных покрытий на алюминиевые изделия. Для этих же условий возможно использование защитного слоя, созданного

на поверхности алюминиевых изделий методом хроматирования. Во всех случаях для применяемых покрытий важно иметь высокие показатели по сопротивлению внешним механическим воздействиям, в том числе локальным.

Известно, что свойства материалов отличаются от свойств поверхностных слоев, что связывается как с воздействием окружающей среды, так и с особым энергетическим состоянием материала на поверхности и вблизи ее [6]. Свойства материала изделия определяют его конструкционную прочность, способность воспринимать интегральные эксплуатационные нагрузки. От уровня механических свойств поверхностных слоев зависит сопротивление повреждающему действию локальных нагрузок (вмятины, царапины, сколы и др.). Для исследования в лабораторных условиях разрушения покрытий при механическом воздействии многие авторы, используя методы индентирования и склерометрии [7–9 и др.], определяя не только твердость, но и характеристики трещиностойкости и адгезионной прочности, используемые при инженерных расчетах. Цель исследований – определение характеристик механических свойств и адгезионной прочности некоторых твердых защитных покрытий на алюминий-магниевого сплаве АМг6, которые используются в изделиях ракетно-космической техники.

2. Материалы и методики исследования

Защитные покрытия были нанесены в «ГРЦ Макеева» на карточки из листов холоднокатаного алюминий-магниевого сплава АМг6 толщиной 3 мм. Для нанесения покрытий были использованы следующие технологии.

1. Анодирование в сернокислотном электролите (концентрация H_2SO_4 – 250 г/л; температура электролита – минус 5 °С; плотность тока – 4/дм²; время обработки с механическим перемешиванием – 90 мин; промывка струйная в холодной воде + промывка в ультразвуковой ванне для удаления электролита из пор) – в дальнейшем в статье обозначено как покрытие АОТ.

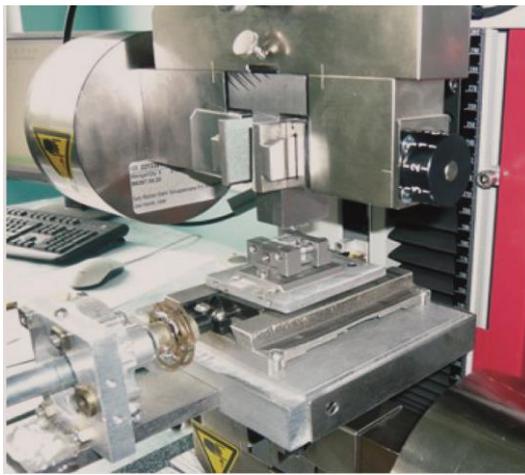
2. Анодирование в сернокислотном электролите по указанному выше режиму с последующей пропиткой анаэробным клеем-герметиком Анакрол-204 (нанесение окунанием; фиксирование при температуре 22 °С в течение 25 мин; удаление излишков клея салфеткой, смоченной в дистиллированной воде; полимеризация при температуре 22–25 °С в течение 24 ч) – в дальнейшем обозначено как покрытие АОТП.

3. Хроматирование в водном растворе бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (концентрация – 45 г/л; температура – плюс 85–90 °С; время обработки – 30 мин) – в дальнейшем обозначено как покрытие ХБК.

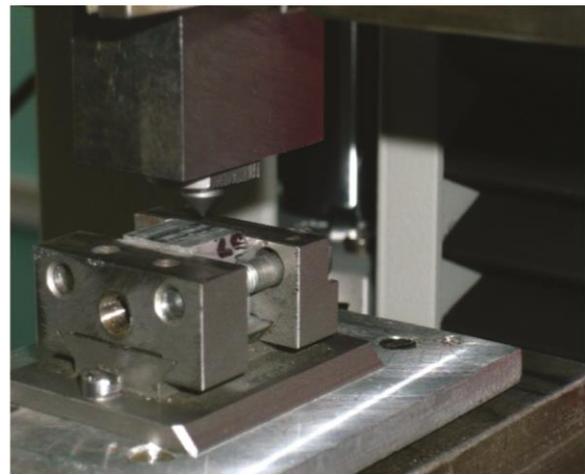
Шероховатость, определенная с использованием бесконтактного профилографа-профилометра NT 1100 составляла $Ra = 1,25$ мкм. Адгезионную прочность покрытий исследовали склерометрическим методом путем царапания (скретч-тесты) на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z2,5, дополнительно оборудованной приспособлением в виде механизированного перемещаемого предметного столика, закрепленного в нижнем неподвижном захвате машины (рис. 1). Перемещение столика производилось микродвигателем с регулируемой частотой вращения вала. Образец закрепляли на столике при помощи фиксирующих винтов. Индентор подводили к образцу с первоначальной величиной нагрузки 1 Н. После этого синхронно включался привод перемещения предметного столика в горизонтальном направлении и начиналось вертикальное перемещение индентора с возрастающей нагрузкой. В качестве индентора использовали алмазный конус Роквелла с углом при вершине 120° и радиусом скругления при вершине конуса 200 мкм по ГОСТ 9377-81. Скорость горизонтального перемещения в испытаниях составляла 4 мм/мин, скорость перемещения траверсы испытательной машины Zwick/Roell Z2,5 – 60 мкм/мин. Заданные параметры испытаний позволяли формировать на поверхности испытываемого образца царапину с возрастающей глубиной. В процессе испытаний осуществлялась запись изменения во времени верти-

кальной и горизонтальной составляющих нагрузки на индентор и горизонтального перемещения подвижного столика. Для этого сигналы от соответствующих датчиков через аналого-цифровой преобразователь передавались на компьютер, где осуществлялась их дальнейшая обработка.

Таким образом были испытаны все образцы. На каждый образец наносили 5 царапин и результаты усредняли. После испытаний образцы подвергались визуальному изучению и макросъемке на бинокулярном стереоскопическом микроскопе БМС-1 и макросъемке с помощью бесконтактного профилометра Wyko NT 1100. Толщина покрытия определялась также с помощью профилометра в месте, где происходило хрупкое разрушение покрытия и его отслаивание от металла. Полученные результаты испытаний использовали при расчетах адгезионной прочности.



а



б

Рис. 1. Приспособление для проведения скретч-тестов на испытательной машине Zwick/Roell Z2,5: а – общий вид; б – образец на предметном столике

В качестве характеристики адгезионного разрушения путем отслоения покрытия от подложки была использована величина удельной упругой энергии на единицу площади границы сцепления [10], которая в отсутствии остаточных напряжений в покрытии может быть приближенно определена по формуле

$$G^* = Z \frac{\sigma_t^2 h}{E}, \quad (1)$$

где $\sigma_t = \frac{F_t}{S}$ – тангенциальная составляющая давления индентора, действующего на покрытие при нанесении царапины, в момент возникновения отслоения; F_t , S – тангенциальная составляющая усилия, действующего на покрытие при нанесении царапины и площадь вертикальной проекции контактной поверхности индентора с покрытием в момент возникновения отслоения, соответственно; h – толщина покрытия; E – модуль Юнга для материала покрытия; $Z = 1$ – для момента инициации отслоения ($Z = 0,5$ – при распространении трещины расщепления).

Для количественного измерения профиля царапины и произведенных в результате испытаний повреждений покрытия использовали бесконтактный профилометр-профилограф Optical profiling system Veeco WYKO NT 1100, работающий по принципу интерферометрического микроскопа. Измерения проводились в автоматическом режиме по методике «Вертикальная сканирующая интерферометрия» (Vertical scanning interferometry – VSI), позволяю-

щей измерять поверхности с высокими значениями шероховатости, а также различные элементы рельефа высотой/глубиной до нескольких миллиметров. Калибровку производили по калибровочным плиткам из комплекта прибора. Дополнительно использовали электронно-сканирующий микроскоп Tescan VEGAII XMU с системой рентгеновского волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 и энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450 с ADD детектором. Микроскоп предназначен для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением, точного микроанализа элементного состава металлических и неметаллических (нетокопроводящих) материалов.

Механические свойства покрытия определяли с использованием системы измерения микротвердости FISCHERSCOPE HM2000 XYm методом инструментального индентирования по ISO 14577-1:2002 (ГОСТ Р 8.748-2011) [11, 12].

В соответствии с методикой, реализованной в программном обеспечении прибора твердость определяется, как отношение приложенной в данный момент силы к контактной площади:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (2)$$

где P_{\max} – максимальная прикладываемая нагрузка; A – контактная площадь, которая для индентора Виккерса рассчитывается по контактной глубине невосстановленного отпечатка h_c

$$A(h_c) = 24,56h_c^2. \quad (3)$$

Контактная глубина находится из соотношения

$$h_c = h_{\max} - \beta \frac{P_{\max}}{s}, \quad (4)$$

где $s = dP/dh$ – контактная жесткость на начальном участке стадии разгрузки; β – коэффициент, зависящий от геометрии индентора ($\beta = 0,75$ для инденторов Виккерса и Берковича).

Приведенный модуль упругости E^* рассчитывается по формуле:

$$E^* = \frac{s\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}. \quad (5)$$

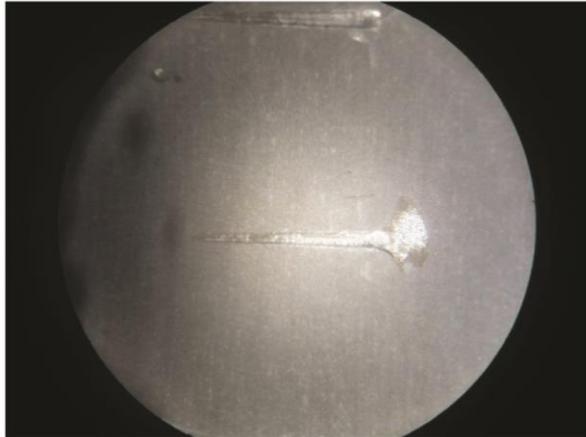
Упругие характеристики материала модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν связаны с приведенным модулем упругости E^* соотношением

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_{indenter}^2}{E_{indenter}}. \quad (6)$$

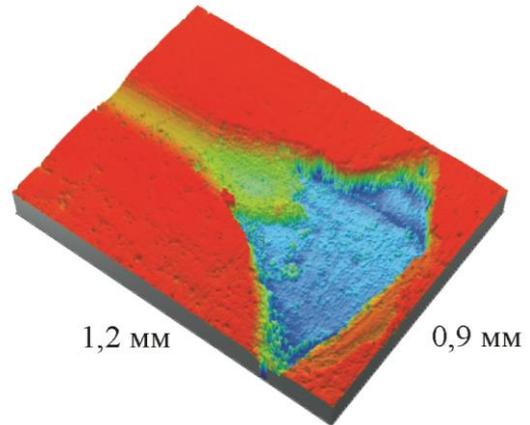
Для стандартного алмазного индентора модуль Юнга $E_{indenter} = 1140$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu_{indenter} = 0,07$.

3. Результаты и их обсуждение

Фотографии царапин после испытаний и их 3D-профилограммы вблизи места адгезионного разрушения представлены на рис. 2.



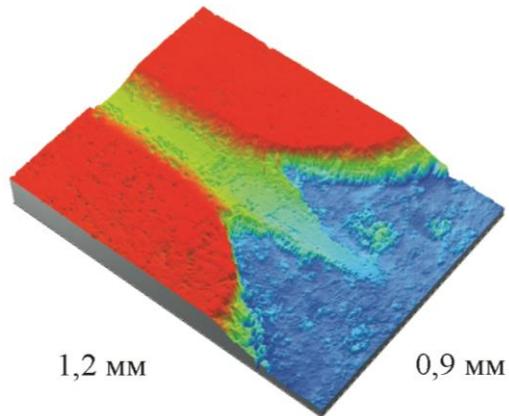
a



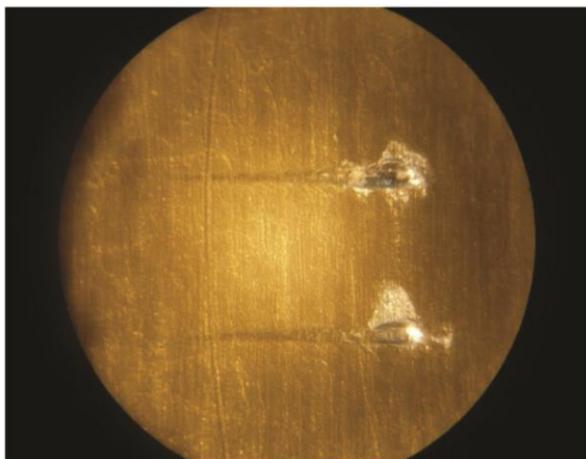
б



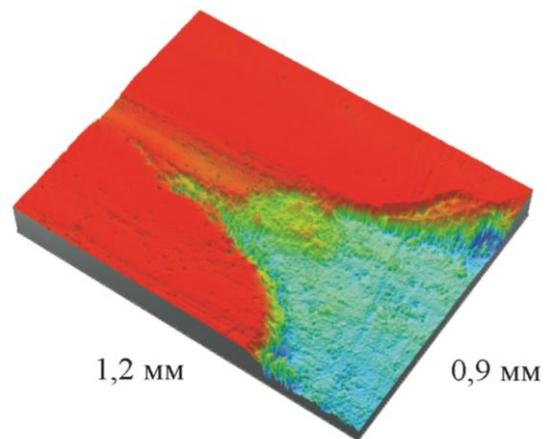
в



в



д



e

Рис. 2. Царапины на образцах с покрытиями АОТ (*a, б*), АОТП (*в, г*), ХБК (*д, e*):
съемка через окуляр микроскопа БМС-1 – *a, в, д* (увеличение $\times 25$);
б, г, e – 3D-профиль участков царапин вблизи области адгезионного разрушения

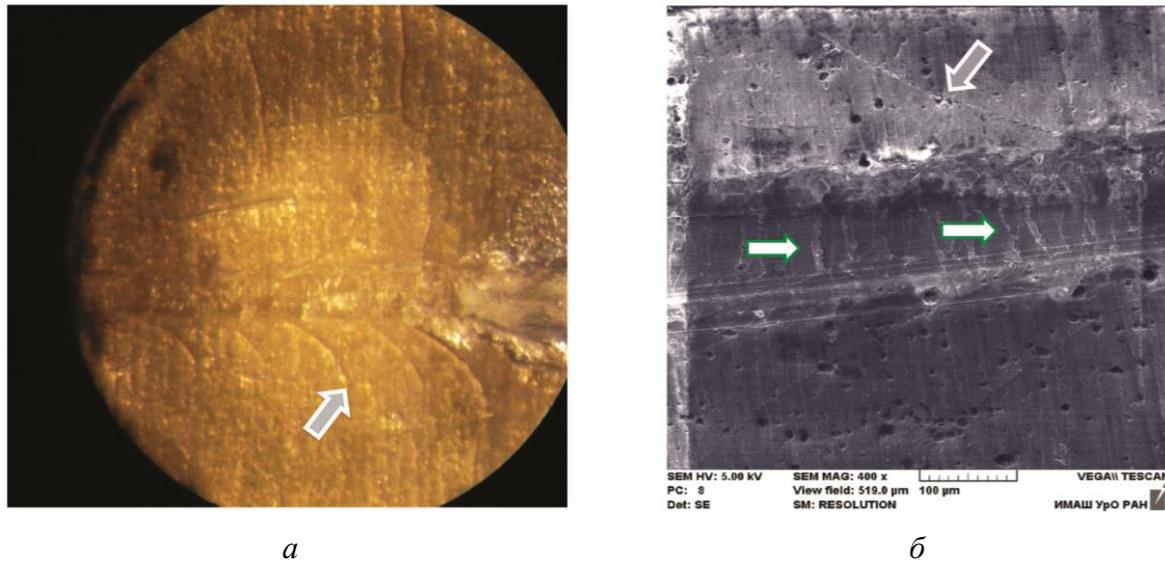


Рис. 3. Боковые трещины когезионного характера при царапании ХБК покрытия: *серые* стрелки – боковые трещины; *белые* стрелки – поперечные трещины на дне царапины (*а* – съемка через окуляр оптического микроскопа, увеличение $\times 88$; *б* – съемка на электронном сканирующем микроскопе)

Значения модуля упругости Юнга E , необходимые для расчета удельной энергии адгезионного разрушения покрытий по формуле (1) и определенные по методике Оливера-Фарра при инструментальном индентировании [14], представлены в табл. 1. Для расчетов значений E по формуле (6) условно приняли, что коэффициент Пуассона для всех исследованных покрытий равен 0,3. При этом руководствовались тем, что цель работы – проведение сравнительных испытаний, а влияние коэффициента Пуассона не столь велико, чтобы качественно исказить результаты расчетов.

Таблица 1 – Механические свойства покрытий

Покрытие	Твердость по Виккерсу HV, кг/мм ²	Контактный нормальный модуль упругости E , ГПа	Доля упругой работы в общей работе индентирования n_{IT} , %	Показатель ползучести c_{IT} , %
АОТ	376	85,7	30,1	5,1
АОТП	79	45	13,5	3,0
ХБК	322	74,9	28,1	5,1

В табл. 2 представлены значения толщин покрытий и площади поперечного сечения S царапин в местах возникновения отслоения, измеренные по результатам профилометрического анализа (рис. 4) и значения тангенциального усилия F_t на индентор, соответствующие моменту возникновения отслоения покрытий, которые были определены по результатам сопоставления фотографий царапин (рис. 1), горизонтального перемещения индентора и данных диаграмм царапания (рис. 5).

Регистрируемые на диаграммах царапания (рис. 5) локальные осцилляции величины тангенциального усилия связаны с образованием мелких трещин на дне и по бокам царапины (рис. 3). При адгезионном разрушении в виде секторного отслоения участка поверхности покрытия происходит резкое падение тангенциального усилия на индентор.

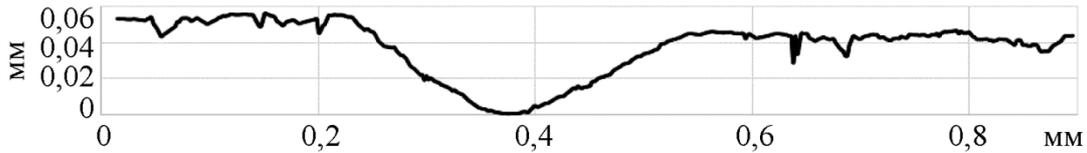


Рис. 4. Профиль царапины на покрытии АОТП в месте возникновения отслоения

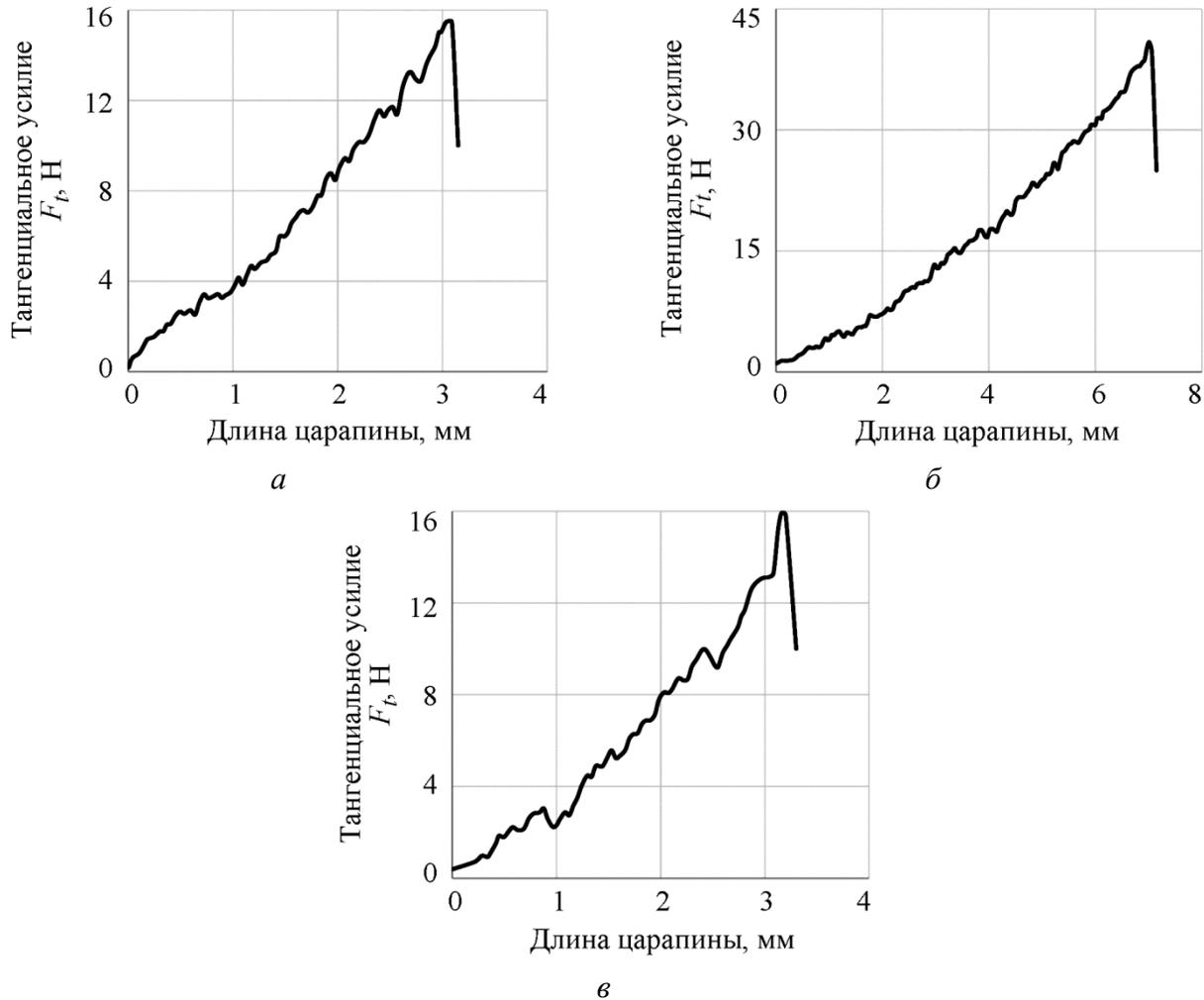


Рис. 5. Диаграммы царапания для покрытий АОТ (а), АОТП (б) и ХБК (в)

Таблица 2 – К расчету величины удельной энергии адгезионного разрушения покрытий

Покры- тие	Толщина покрытия h , мм	Площадь поперечного сечения царапи- ны в момент отслоения покрытия S , мм ²	Тангенциаль- ное усилие в момент отслоения покрытия F_t , Н	Удельная энергия адгезионного разрушения G^* , Дж/м ²	Удельная энергия адгезионного разрушения на ед. толщины покрытия G^*/h , Дж/м ³
АОТ	0,07	0,005097	15,5	7,6	108000
АОТП	0,095	0,01201	41,5	24,9	262000
ХБК	0,075	0,005212	16	9,4	126000

Из результатов расчетов (табл. 2) следует, что наибольшую удельную энергию адгезионного разрушения при локальной тангенциальной нагрузке G^* , реализуемой в процессе нанесения царапины, имеет анодно-окисное твердое покрытие АОТП, дополнительно пропитанное клеем-герметиком, а наименьшее – покрытие, полученное методом химического хромирования в бихромате калия ХБК.

Сравнение показателей механических свойств покрытий, определенных методом инструментального индентирования, показало, что наиболее высокий нормальный модуль упругости и склонность к большему упругому восстановлению отпечатка от локального воздействия нагрузки имеет покрытие АОТ (показатель n_{IT} выше, чем для других покрытий). Все исследованные покрытия характеризуются низким уровнем вязкостных свойств, что определяет их высокую сопротивляемость длительным нагрузкам. Это следует из малых значений показателя ползучести $c_{IT} = 3-5\%$. У алюминий-магниевого сплава, на который были нанесены покрытия, измеренное $c_{IT} = 0,8\%$.

4. Заключение

Наилучший комплекс механических свойств и сопротивление адгезионному разрушению при локальном воздействии из исследованных защитных покрытий на алюминий-магниевого сплаве АМг6 имеет твердое анодно-окисное покрытие, дополнительно пропитанное анаэробным клеем-герметиком АНАКРОЛ-204.

Благодарность

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН (г. Екатеринбург) по плану работ Комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект 18-11-1-11).

Литература

1. Томашов Н. Д., Тюкина М. Н., Заливалов Ф. П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. – М. : Машиностроение, 1968. – 156 с.
2. Анурьев В. И. Справочник конструктора-машиностроителя. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 1. – 8-е изд., перераб. и доп. – 920 с.
3. ГОСТ 9.303-84. Единые требования к защите от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Основные требования к выбору.
4. Артур В. Браке. Технологии анодирования алюминия. – М. : Interall, 2000.
5. Сорокожердиев А. В. Эксплуатация ракетно-космической техники // Решетневские чтения. – 2011. – Т. 1, № 15. – С. 301–302.
6. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики прочности и материаловедения ; отв. ред. В. Е. Панин. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.
7. Volinsky A. A, Moody N. R., Gerberich W. W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates (Overview) // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 441–466. – DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00354-8.
8. Bull S. J., Berasetegui E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing // Tribology International. – 2006. – Vol. 39. – P. 99–114. – DOI: 10.1016/j.triboint.2005.04.013.
9. Modification of Epoxy Resin with Silica Nanoparticles and Process Engineering of Composites Based on Them / T. A. Brusentseva, A. A. Filippov, V. M. Fomin, S. V. Smirnov, I. A. Veretennikova // Mech. Compos. Mater. – 2015. – Vol. 51, no. 4. – P. 531–538. – DOI: 10.1007/s11029-015-9523-6.
10. Hutchinson J. W., Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials // Advances in Applied Mechanics. – 1992. – Vol. 29. – P. 63–191. – DOI: 10.1016/S0065-2156(08)70164-9.
11. ISO 14577-1:2002. Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. – Test method : part 1. – 2002.
12. ГОСТ Р 8.748-2011. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.
13. Bull S. J. Failure modes in scratch adhesion testing // Surface & Coatings Technology. – 1991. – Vol. 50, iss. 1. – P. 25–32. – DOI 10.1016/0257-8972(91)90188-3.
14. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load-displacement sensing indentation experiments // Matter. Res. – 1992. – Vol. 7, iss. 6. – P. 1564–1583. – DOI 10.1557/JMR.1992.1564.



Received: 08.07.2018
Revised: 10.09.2018
Accepted: 26.10.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.116-126

SPECIAL CHARACTERISTICS OF THE MICROSTRUCTURE OF HIGH-STRENGTH MULTIFILAMENTARY Cu-18Nb COMPOSITES

E. G. Valova-Zaharevskaya^{1, a)*}, I. L. Deryagina^{1, b)}, E. N. Popova^{1, c)},
N. E. Khlebova^{2, d)}, and V. I. Pantsyrny^{2, e)}

¹*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation*

²*Nanoelectro Research and Production Company,
5A Rogova St., Moscow, Russian Federation*

- a)  <https://orcid.org/0000-0002-9206-4727> ;  valova@imp.uran.ru;
b)  <https://orcid.org/0000-0003-2645-0571> ;  deryagina@mail.ru;
c)  <https://orcid.org/0000-0002-4814-4420> ;  popova@imp.uran.ru;
d)  khlebna@gmail.com;
e)  <https://orcid.org/0000-0002-1974-9148> ;  pantsyrny@gmail.com

*Corresponding author. E-mail: valova@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russian Federation
Tel.: +7 (343) 378 35 41; fax: +7 (343) 374 52 44

The paper presents refined data on the macroscopic and microscopic stresses according to X-ray diffraction analysis in multifilamentary Cu-18Nb composites fabricated by the melt-and-deform (*in-situ*) route, with a true strain ϵ of 10.2 and 12.5. Under large plastic deformation by cold drawing, Nb dendrites in the Cu matrix acquire the shape of ribbons with the thickness decreasing to below 100 nm with increasing strain. The sharp fiber texture $\langle 110 \rangle_{\text{Nb}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \text{DA}$ (deformation axis) develops in the composites, and its degree grows with increasing strain. The Nb crystal lattice is distorted due to the partially coherent character of the Cu/Nb interfaces, and these distortions also increase with strain. They are manifested in $\{110\}_{\text{Nb}}$ interplanar spacings extended in the longitudinal sections of the composites and compressed in the cross sections. In the Cu matrix lattice distortions are also observed, though they are much less pronounced, this being attributable to the dynamic recrystallization of copper and the weakening of its texture, even when in the composite.

Keywords: high-strength composites, Cu-Nb, lattice parameters, X-ray diffraction analysis.

Acknowledgment

The work was performed on the equipment of the collective use center of IPM UB RAS within the state assignment from FASO Russia (theme Pressure, No. AAAA-A18-118020190104-3), with a partial support from UB RAS (project No. 18-10-2-24).

References

1. Heringhaus F., Raabe D. Recent Advances in the Manufacturing of Copper-Base Composites. *J. Mater. Proc. Technol.*, 1996, vol. 59, pp. 367–372. DOI: 10.1016/0924-0136(95)02179-5.
2. Raabe D., Mattissen D. Microstructure and mechanical properties of a cast and wire-drawn ternary Cu–Ag–Nb in situ composite. *Acta mater.*, 1998, vol. 46, no. 16, pp. 5973–5984. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00218-3.

3. Han K., Embury J.D., Sims J.R., Campbell L.J., Schneider-Muntau H.-J., Pantsyrnyi V.I., Shikov A., Nikulin A., Vorobieva A. The fabrication, properties and microstructure of Cu-Ag and Cu-Nb composites. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, vol. A267, pp. 99–114. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00025-8.
4. Han K., Lawson A.C., Wood J.T., Embury J.D., Von Dreele R.B., Richardson J.W. Internal stresses in cold-deformed Cu-Ag and Cu-Nb wires. *Phil. Mag.*, 2004, vol. 84, no. 24, pp. 2579–2593. DOI: 10.1080/14786430410001689981.
5. Zuo X., Zhu J., An B., Han K., Li R., Wang E. Influence of Fe addition on microstructure and properties of Cu-Ag composite. *Met. Mater. Int.*, 2017, vol. 23, no. 5, pp. 974–983. DOI: 10.1007/s12540-017-6656-2.
6. Bevk J., Harbison J.P., Bell J.L. Anomalous increase in strength of in situ formed Cu-Nb multifilamentary composites. *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, no. 12, pp. 6031–6038. DOI: 10.1063/1.324573.
7. Spitzig W.A., Krotz P.D. A comparison of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-20 % Nb composite formed by different melting procedures. *Scripta Metall.*, 1987, vol. 21, no. 8, pp. 1143–1146. DOI: 10.1016/0036-9748(87)90266-3.
8. Shikov A., Pantsyrnyi V., Vorobieva A., Khlebova N., Silaev A. High strength, high conductivity Cu-Nb based conductors with nanoscaled microstructure. *Physica C: Superconductivity*, 2001, vol. 354, no. 1–4, pp. 410–414. DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00109-5.
9. Pantsyrnyi V. Status and perspectives for microcomposite winding materials for high field pulsed magnets. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2002, vol. 12, iss. 1, pp. 1189–1194. DOI: 10.1109/TASC.2002.1018614.
10. Pantsyrny V., Shikov A., Vorobieva A., Khlebova N., Kozlenkova N., Potapenko I., Polikarpova M. Stability Aspects of the High Strength High Conductivity Microcomposite Cu-Nb Wires Properties. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2006, vol. 16, no. 2, pp. 1656–1659. DOI: 10.1109/TASC.2006.870554.
11. Leprince-Wang Y., Han K., Huang Y., Yu-Zhang K. Microstructure in Cu-Nb microcomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, vol. 351, iss. 1–2, pp. 214–223. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00855-9.
12. Nishijima G., Awaji S., Watanabe K., Miyoshi K., Kimura A. Transport characteristics of a CuNb/Nb₃Sn superconducting coil fabricated using a react and wind method. *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, vol. 16, pp. 1082–1085. DOI: 10.1088/0953-2048/16/9/320.
13. Sandim M.J.R., Stamopoulos D., Aristomenopoulou E., Zaefferer S., Raabe D., Awaji S., Watanabe K. Grain structure and irreversibility line of a bronze route CuNb reinforced Nb₃Sn multifilamentary wire. *Phys. Procedia*, 2012, vol. 36, pp. 1504–1509. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.06.122.
14. Oguro H., Awaji S., Watanabe K., Sugimoto M., Tsubouchi H. Prebending Effect for Mechanical and Superconducting Properties of Nb-Rod-Processed Cu-Nb Internal-Reinforced Nb₃Sn Wires. *IEEE Transact. Appl. Supercond.*, 2014, vol. 24, no. 3, pp. 8401004 (4). DOI: 10.1109/tasc.2013.2292507.
15. Sugimoto M., Tsubouchi H., Endoh S., Takagi A., Watanabe K., Awaji S., Oguro H. Development of Nb-Rod-Method Cu-Nb Reinforced Nb₃Sn Rutherford Cables for React-and-Wind Processed Wide-Bore High Magnetic Field Coils. *Transact. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2015, vol. 25, iss. 3, pp. 6000605. DOI: 10.1109/TASC.2014.2381459.
16. Popova E.N., Popov V.V., Rodionova L.A., Sudareva S.V., Romanova E.P., Vorobyova A.E., Hlebova N.E., Pantsyrnyi V.I., Shikov A.K. Microstructure and texture of *in situ* heavily drawn Cu-Nb composites. *Textures and Microstructures*, 2000, vol. 34, pp. 263–277. DOI: 10.1155/TSM.34.263.
17. Popova E.N., Popov V.V., Romanov E.P., Rodionova L.A., Sudareva S.V., Khlebova N.E., Pantsyrnyi V.I., Shikov A.K., Vorob'eva A.E. Effect of alloying and regimes of thermo-mechanical treatment on the structure and properties of Cu-Nb composites. *Phys. Met. Metallogr.*, 2002, vol. 94, no. 1, pp. 73–81.

18. Deryagina I.L., Popova E.N., Valova-Zaharevskaya E.G., Patrakov E.I. Structure and Thermal Stability of High-Strength Cu–18Nb Composite Depending on the Degree of Deformation. *Phys. Met. Metallogr.*, 2018, vol. 119, no. 1, pp. 92–102. DOI: 10.1134/S0031918X18010088.
19. Deng L., Yang X., Han K., Lu Y., Liang M., Liu Q. Microstructure and texture evolution of Cu-Nb composite wires. *Mater. Character.*, 2013, vol. 81, pp. 124–133. DOI: 10.1016/j.matchar.2013.04.013.
20. Deng L., Han K., Hartwig K.T., Siegrist T.M., Dong L., Sun Z., Yang X., Liu Q. Hardness, electrical resistivity, and modeling of in situ Cu–Nb microcomposites. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 602, pp. 331–338. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.021.
21. Sauvage X., Renaud L., Deconihout B., Blavette D., Ping D., Hono H. Solid state amorphization in cold drawn Cu/Nb wires. *Acta Mater.*, 2001, vol. 49, pp. 389–394. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00338-4.
22. Dupouy F., Snoeck E., Casanove M.J., Roucau C., Peyrade J.P., Askenazy S. Microstructural characterization of high strength and high conductivity nanocomposite wires. *Scripta Mater.*, 1996, vol. 34, no. 7, pp. 1067–1073. DOI: 10.1016/1359-6462(95)00632-X.
23. Snoeck E., Lecouturier F., Thilly L., Casanove M.J., Rakoto H., Coffe G., Aske'nazy S., Peyrade J.P., Roucau C., Pantsyrny V., Shikov A., Nikulin A. Microstructural studies of in situ produced filamentary Cu/Nb wires. *Scripta Mater.*, 1998, vol. 38, no. 11, pp. 1643–1648. DOI: 10.1016/S1359-6462(98)00080-3.
24. Hangen U., Raabe D. Modelling of the yield strength of a heavily wire drawn Cu-20 % Nb composite by use of a modified linear rule of mixtures. *Acta Metall. Mater.*, 1995, vol. 43, no. 11, pp. 4075–4082. DOI: 10.1016/0956-7151(95)00079-B.
25. Pelton A.R., Laabs F.C., Spitzig W.A., Chen C.C. Microstructural analysis of in-situ copper-niobium composite wires. *Ultramicroscopy*, 1987, vol. 22 (1–4), pp. 251–265. DOI: 10.1016/0304-3991(87)90069-6.
26. Kalu P.T., Brandao L., Ortiz F., Okechukwu Egungwu, Funmi Ige. On the texture evolution in swaged Cu-based wires. *Scripta Mater.*, 1998, vol. 38, no. 12, pp. 1755–1761. DOI: 10.1016/S1359-6462(98)00114-6.
27. Shikov A.K., Pantsyrny V.I., Vorob'eva A.E., Sud'ev S.V., Khlebova N.E., Silaev A.K., Belyakov N.A. Copper-niobium high-strength and high-conductivity winding wires for pulsed magnets. *Metal Science and Heat Treatment*, 2002, vol. 44, pp. 491–495. DOI: 10.1023/A:1022504805662.
28. Yu-Zhang K., Embury J.D., Han K., Misra A. Transmission electron microscopy investigation of the atomic structure of interfaces in nanoscale Cu–Nb multilayers. *Phil. Mag.*, 2008, vol. 88, no. 17, pp. 2559–2567. DOI: 10.1080/14786430802380485.

Подана в журнал: 08.07.2018
УДК 669.15'26'27'292-194:539.25
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.116-126

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНОГО МНГОВОЛОКОННОГО КОМПОЗИТА Cu-18Nb

Е. Г. Валова-Захаревская^{1, а)*}, И. Л. Дерягина^{1, б)}, Е. Н. Попова^{1, в)},
Н. Е. Хлебова^{2, г)}, В. И. Панцырный^{2, д)}

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
620108, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, Российская Федерация

²Научно-производственное предприятие «НАНОЭЛЕКТРО»,
123098, ул. Рогова, 5А, г. Москва, Российская Федерация

- а)  <https://orcid.org/0000-0002-9206-4727> ;  valova@imp.uran.ru;
б)  <https://orcid.org/0000-0003-2645-0571> ;  deryagina@mail.ru ;
в)  <https://orcid.org/0000-0002-4814-4420> ;  popova@imp.uran.ru ;
г)  khlebna@gmail.com ;
д)  <https://orcid.org/0000-0002-1974-9148> ;  pantsyrny@gmail.com ;

*Ответственный автор. E-mail: valova@imp.uran.ru

Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620108, Екатеринбург, Российская Федерация
Тел: +7 (343) 378–35–41; факс: +7 (343) 374–52–44

В работе представлены уточненные данные расчетов макро- и микронапряжений по данным рентгеноструктурного анализа в многоволоконных композитах Cu-18Nb, полученных методом плавка–деформация (*in-situ*), со степенью истинной деформации (ϵ) 10,2 и 12,5. В процессе сильной пластической деформации многократным холодным волочением дендриты ниобия в медной матрице приобретают форму лент, толщина которых с ростом степени деформации становится меньше 100 нм. При этом в композите развивается острая аксиальная текстура $\langle 110 \rangle_{\text{Nb}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \text{ОД}$ (оси деформации), степень которой растет с увеличением деформации. В кристаллической решетке ниобия обнаружены искажения, обусловленные полукогерентным характером границ раздела Nb лент и медной матрицы, которые также растут с увеличением степени деформации. Эти искажения проявляются в том, что межплоскостные расстояния $\{110\}_{\text{Nb}}$ в продольном сечении композитов растянуты, а в поперечном – сжаты. Обнаружены и искажения решетки медной матрицы, хотя они выражены значительно в меньшей степени, что может быть обусловлено динамической рекристаллизацией меди и ослаблением ее текстуры даже в условиях композита.

Ключевые слова: высокопрочные композиты, Cu-Nb, параметры кристаллической решетки, рентгеноструктурный анализ.

1. Введение

Микрокомпозиты на основе меди сочетают высокую прочность с высокой электропроводностью, что делает этот класс материалов крайне перспективным в электрических устройствах с высокой механической нагрузкой, в частности в устройствах для получения сильных магнитных полей. В качестве добавок к медной матрице в большинстве случаев используют ОЦК переходные металлы, обладающие крайне низкой растворимостью в меди (Nb, Fe, Cr, V) или ГЦК Ag [1–5].

Композиционные проводники, в которых медная матрица упрочняется тонкими ниобиевыми волокнами, занимают особое место среди всех *in situ* композитов, и им посвящается наибольшее количество публикаций, начиная от конца прошлого столетия и до наших дней

[6–11]. Это обусловлено тем, что проводники системы Cu-Nb демонстрируют наивысшие значения временного сопротивления разрыву (σ_B), вплоть до 2000–2400 МПа при 18–20 % ниобия. Эффект аномального повышения прочности начинает проявляться при истинной деформации выше 5, когда размер структурных составляющих становится меньше 100 нм, т. е. становится соизмеримым с характеристическими размерными параметрами многих физических величин (свободный пробег электронов, протяженность дислокаций и дисклинаций, размер доменов в ферромагнетиках и др.).

Наряду с высокой прочностью микрокомпозиты Cu-18Nb могут обладать высокой электропроводностью (порядка 70 % от электропроводности чистой меди по международным стандартам IACS – International Annealed Copper Standard, где 100 % IACS = 1,724 мΩ·см), и поэтому они перспективны для использования в электромагнитах с высокими (вплоть до 100 Тл) полями, в ЯМР приборах с полями от 15 до 20 Тл и на участках электросетей, подвергающихся экстремальным механическим нагрузкам [9]. Кроме того, эти композиты представляют большой интерес для упрочнения сверхпроводников на основе Nb₃Sn [12–15].

На протяжении многих лет различные конструкции проводов на основе микрокомпозитов Cu-Nb разрабатывались во ВНИИНМ им. ак. А.А. Бочвара (Москва, Россия) [8–10]. Первые провода микрокомпозитов Cu-Nb изготавливались в виде тонкой, так называемой одноволоконной *in-situ* проволоки. Особенности их структуры, текстуры и возможные механизмы упрочнения изучены и проанализированы в целом ряде наших ранних работ [16, 17].

Позднее во ВНИИНМ была разработана конструкция высокопрочных многоволоконных проводов различной формы с поперечными размерами до десятка миллиметров на основе микрокомпозита Cu-18Nb [10]. Образцы одного из таких проводов с различной величиной деформации исследованы в настоящей работе.

Цель работы – уточнение особенностей изменений кристаллической решетки ниобиевой и медной фазы в массивных многоволоконных композитах Cu-18Nb с разной степенью истинной деформации.

2. Материалы и методика

Образцы многоволоконного микрокомпозита Cu-18Nb после истинной деформации $e = 10,2$ (образец 1 – цилиндрической формы, диаметр 15,4 мм) и $e = 12,5$ (образец 2 – прямоугольной формы, размеры 3×5,8 мм) были разработаны и изготовлены в АО ВНИИНМ [10]. Основу конструкции исследованных в работе композитов составляли 600 *in situ* одноволоконных стрендов Cu-18Nb, размещенных в матрице из высокочистой меди.

Подробное исследование микроструктуры и состава микрокомпозитов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также данные о микротвердости исследуемых образцов представлены в [18].

Степень текстуры, изменение параметра решетки меди и ниобия оценивали по результатам рентгеноструктурного анализа (на аппарате ДРОН, с монохроматором и фиксированной щелью в излучении Cr ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) в диапазоне углов $25 \leq 2\Theta \leq 140$ град.) на продольных и поперечных шлифах образцов в исходном состоянии и после отжига в вакууме при 800 °С, 1 ч. В настоящей работе первичную обработку, оценку и расчет отдельных пиков спектра проводили с помощью пакета программ для численного анализа данных Origin следующим образом. Для каждого образца из полученного спектра выделялся диапазон значений, соответствующий данному пику: пик 110 для ниобия, располагающийся в диапазоне углов от 56 до 62 град., а также пик 111 для меди, располагающийся в диапазоне углов от 66 до 67,5 град. Далее строили линейный график по выделенным значениям. При зашумленности пика производилось сглаживание спектральной линии путем фурье-преобразования. Коэффициент сглаживания функции выбирался наименьший, достаточный для получения гладкой функции без дополнительных максимумов и большого количества перегибов. Дальнейшая

оценка и подгонка пика происходила на сглаженной линии пика. При аппроксимации пика была выбрана функция Гауссиан, с учетом физических представлений рассеяния рентгеновского излучения. По каждому пику получены параметры подгонки, соответствующие статистическим критериям. Формулы, используемые для расчетов параметров кристаллической решетки в исследуемых композитах по данным рентгеноструктурного анализа, также приведены в [18].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

При многоступенчатом волочении и сборке деформация распределяется по поперечным сечениям композитов неравномерно [18]. Основной же особенностью микроструктуры исследуемых образцов является сложная морфология изогнутых ниобиевых волокон ленточной формы (рис. 1 *a, б*). Она отмечалась в многочисленных публикациях, и приписывается особенностям систем скольжения в ОЦК Nb и влиянию ГЦК медной матрицы [3, 6, 8, 19, 20].

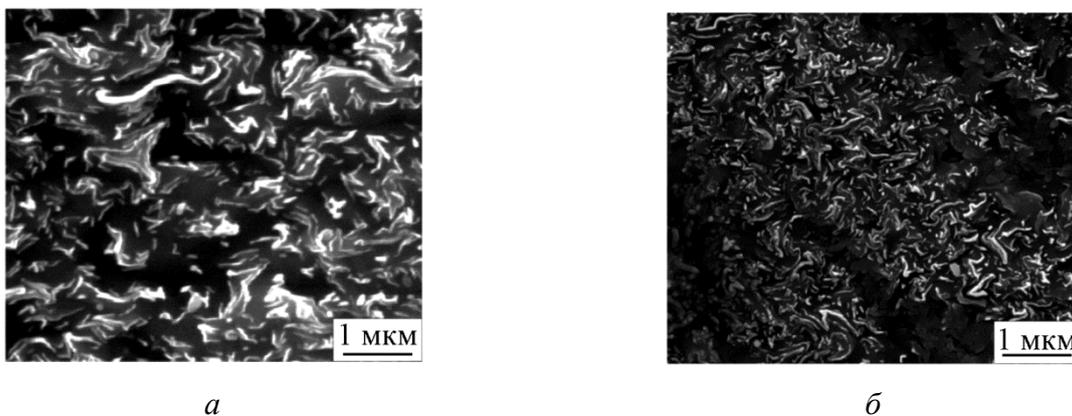


Рис. 1. Поперечные сечения образцов 1 (*a*) и 2 (*б*) композита Cu-18Nb

Уменьшение толщины ниобиевых лент и расстояния между ними с ростом деформации приводит к росту площади поверхности раздела между ленточным ниобием и зернами медной матрицы, а это, как показано в ряде работ по влиянию микроструктуры Cu-Nb композитов на их свойства [2–4, 8, 20], вызывает рост микротвердости и предела прочности. Действительно, микротвердость в исходном состоянии (до отжига) увеличивается с ростом степени деформации от 2400 МПа в образце 1 ($e = 10,2$) до 3300 МПа – в образце 2 ($e = 12,5$) [18].

На отдельных электронограммах рефлексы, соответствующие $(110)_{\text{Nb}}$, образуют гало диффузного рассеяния (указано стрелкой; рис. 2 *б*), что может косвенно свидетельствовать о наличии в ниобии на границе раздела с медной матрицей аморфной фазы, которая наблюдалась и другими авторами [21]. Кроме того, отметим, что при расчете большого количества электронограмм обоих образцов и с продольных, и с поперечных сечений было обнаружено, что межплоскостные расстояния $(110)_{\text{Nb}}$ меняются в достаточно широких пределах (от 2,30 до 2,40 нм при табличном значении 2,33 нм). Безусловно, точность расчета электронограмм невелика, но тем не менее можно заключить, что на отдельных участках имеются искажения решетки ниобия и в этих направлениях она либо растянута, либо сжата. Изложенные ниже результаты значительно более точного рентгеноструктурного анализа подтверждают этот вывод.

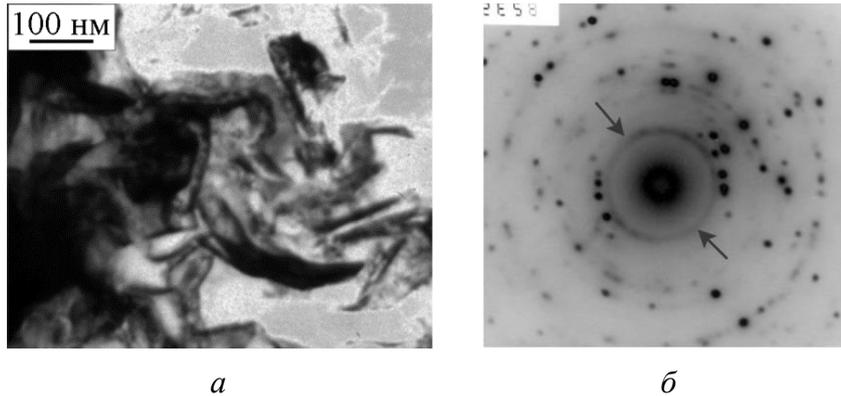


Рис. 2. Структура поперечного сечения композита Cu–18Nb, образец 2:
а – светлое поле; б – электронограмма (стрелками отмечено гало диффузионного рассеяния)

Для оценки степени текстуры и наличия искажений решетки ниобия в составе композита был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов. В настоящей работе приведены результаты расчета при определении угла 2θ как положения центра массы пика. В случае ассиметрии положение максимума ассиметричного пика не совпадает с центром массы пика, что сопровождается отклонением от подгонки профиля пика гауссианом. В предыдущих расчетах [18] значения межплоскостного расстояния были получены исходя из визуального определения максимума пика, без учета его ассиметрии. В качестве эталонов нетекстурованного и ненапряженного состояния использовались данные РСА для изотропной порошковой меди и волокон ленточного ниобия, выделенного из состава образцов после растворения и удаления медной матрицы композита.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают наличие в образцах 1 и 2 острой аксиальной текстуры $\langle 110 \rangle_{\text{Nb}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \text{ОД}$ (оси деформации), что согласуется с многочисленными данными многих более ранних исследований [16, 17, 22–27]. Кроме основной текстуры в меди наблюдается дополнительная текстура $\langle 200 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \text{ОД}$. Она более слабая, и многие авторы не обнаруживали ее, хотя в ряде работ она также была отмечена [16, 25, 26]. С ростом степени деформации от 10,2 до 12,5 вес пика $(111)_{\text{Cu}}$ увеличивается от 1,8 до 2,0, а пика $(110)_{\text{Nb}}$ – от 1,9 до 2,1, что свидетельствует о синхронном росте текстуры и в медной матрице, и в ниобии. В процентном отношении степень текстуры меди увеличивается с 84 до 94 %, а ниобия – с 91 до 99 % (табл. 1).

Таблица 1 – Структурные характеристики образцов на основе данных РСА

Образец	e	Сечение провода	$P_{111\text{Cu}}$, %	$P_{110\text{Nb}}$, %	ПШРП $(111)_{\text{Cu}}$, °	ПШРП $(110)_{\text{Nb}}$, °	$d_{110\text{Nb}}$, Å	$\Delta d_{110\text{Nb}}$, %	$d_{111\text{Cu}}$, Å	$\Delta d_{111\text{Cu}}$, %
1	10,2	Поперечное	84,0	91	0,34	1,2	2,355	-0,85	2,089	-0,16
1	10,2	Продольное					2,320	0,64	2,086	0,02
2	12,5	Поперечное	94,0	99	0,46	1,5	2,380	-1,90	2,082	0,17
2	12,5	Продольное					2,288	2,02	2,088	-0,11
Nb _{эт}	–	–			–	0,5	2,335		–	
Cu _{эт}	–	–			0,24	–	–		2,086	

По изменению полуширины рентгеновских пиков (параметр ПШРП) была проведена качественная оценка изменения микронапряжений в меди и ниобии в составе композита. При росте деформации полуширина пика $(111)_{\text{Cu}}$ в образцах 1 и 2 по сравнению с эталоном возрастает в 1,4 и 1,9 раза соответственно, а пика $(110)_{\text{Nb}}$ по сравнению с эталоном –

в 2,2 и 2,8 раза. Таким образом, в медной матрице и в волокнах ниобия композита существуют микронапряжения, которые возрастают с ростом деформации. При этом уровень микронапряжений в Nb-волокнах выше, чем в медной матрице.

Помимо заметного уширения рентгеновских линий, которое мы приписываем присутствию внутренних напряжений в обоих составляющих композита, было обнаружено также смещение пиков, особенно ниобия, относительно эталонных значений (рис. 3).

Смещения пиков указывают на наличие искажений решетки. Смещение максимума $(110)_{\text{Nb}}$ зависит как от плоскости шлифа, так и от степени деформации. На дифрактограммах от поперечных сечений (шлифов) пик $(110)_{\text{Nb}}$ смещен в сторону меньших, а от продольных сечений (шлифов) – в сторону больших брэгговских углов (рис. 3 а), причем с ростом деформации эти смещения пика увеличиваются.

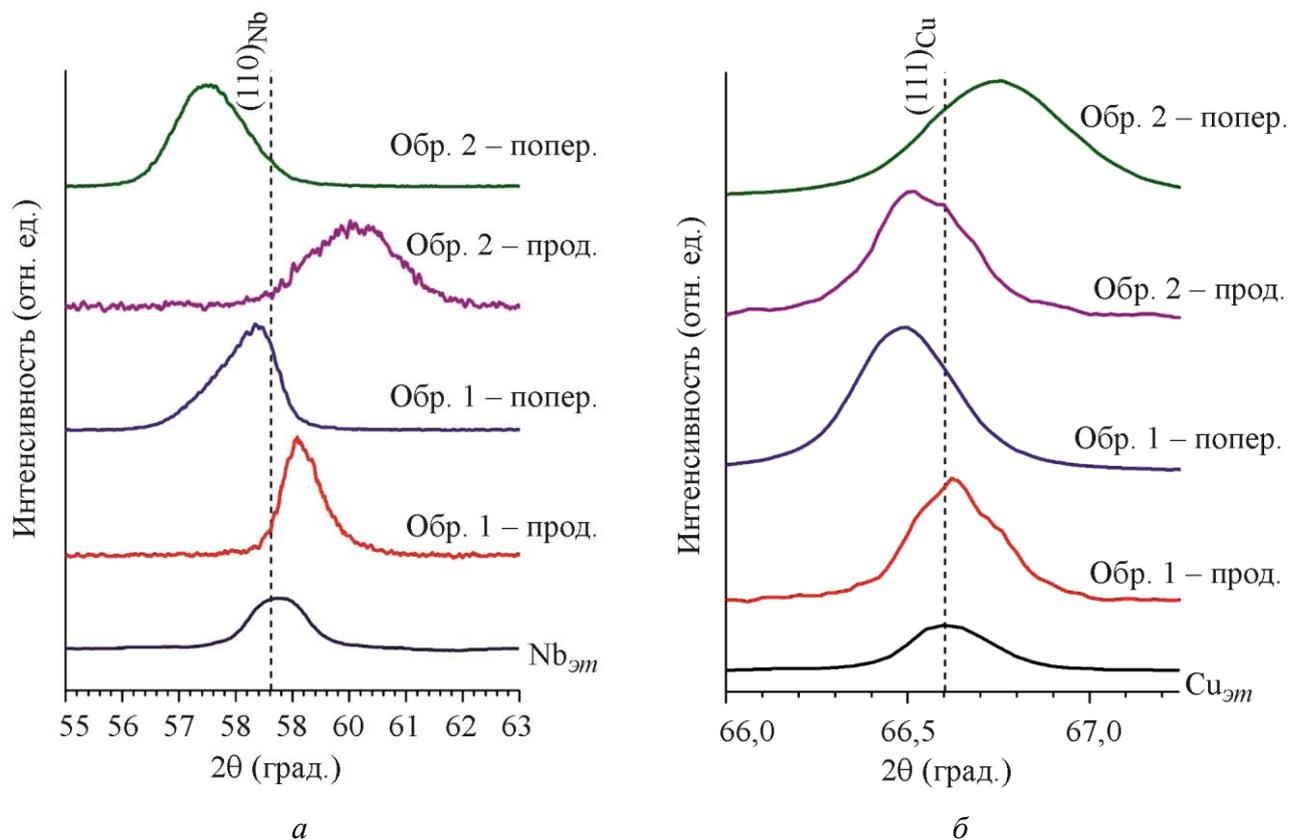


Рис. 3. Положение пиков $(110)_{\text{Nb}}$ (а) и $(111)_{\text{Cu}}$ (б) в деформированных образцах и эталонах

Таким образом, кристаллическая решетка ниобиевых волокон в матрице микрокомпозита искажена, и это искажение максимально в направлении, совпадающем с направлением текстуры ниобия $\langle 110 \rangle_{\text{Nb}}$. Межплоскостные расстояния d_{110} ниобия растягиваются вдоль оси деформации и сжимаются в поперечном направлении. При увеличении деформации от 10,2 до 12,5 искажение межплоскостного расстояния $(110)_{\text{Nb}}$, как в продольном, так и в поперечном направлении провода, возрастает более чем в 3 раза (табл. 1).

Что касается искажений решетки меди, то они выражены значительно в меньшей степени и составляют десятые доли процента. При этом следует отметить две особенности. Во-первых, как и в ниобии, искажения несколько увеличиваются с ростом степени деформации, что, в принципе, вполне предсказуемо. Однако в отличие от ниобия, в меди не соблюдается закономерность в растяжении/сжатии решетки в зависимости от направления сечения (продольное или поперечное). Можно полагать, что это обусловлено несколькими факторами. Во-первых, это отсутствие ярко выраженной ленточной формы, как у ниобия. Во-вторых, как

отмечено выше, в меди возможна и вторая компонента текстуры, которая может ослабляться с ростом степени деформации [16, 26]. В целом, поскольку искажения в меди столь малы, можно полагать, что искажены лишь малые приграничные области, а во всем теле зерна решетка не искажена, и эти приграничные области могут быть по-разному искажены относительно оси деформации.

Несмотря на то, что разные методы расчета угла 2θ (положение центра массы пика и положение точки перегиба сглаженной функции) дают принципиально похожие результаты и близки данным, представленным в статье [18], применение первой методики в настоящей работе позволяет учесть асимметрию пиков для лучшего определения изменений межплоскостных расстояний. Следует отметить, что полученные результаты об искажениях решеток ниобия и меди в таких композитах согласуются с результатами других авторов [8, 11, 27, 28]. Так, например, согласно [27], в композите Cu-18Nb в интервале истинных деформаций $8,8 > e > 9,6$ возникают сильные искажения решетки ниобия $(110)_{\text{Nb}}$ (сжатие в направлении, перпендикулярном оси волочения и растяжение параллельно этой оси), приводящие к увеличению степени несоответствия между решетками $(110)_{\text{Nb}}$ и $(111)_{\text{Cu}}$ с ростом степени деформации. При этом возрастает прочность композита, и возникают области когерентного сопряжения решеток меди и ниобия. В работе [11] искажения решеток обнаружены и в ниобии, и в меди, и авторы этой работы полагают, что наряду с большой площадью поверхностей раздела Cu/Nb эти искажения вносят дополнительный вклад в упрочнение. В [28] большие искажения решеток и меди, и ниобия обнаружены в многослойной системе Cu-Nb, полученной методом магнетронного напыления.

4. Выводы

В *in situ* сборных композитах Cu-18Nb большого сечения с истинной деформацией 10,2 и 12,5 формируются волокна ниобия ленточной формы, причем с ростом степени деформации максимальная толщина Nb лент уменьшается от ~ 120 до ~ 70 нм.

В ниобиевых волокнах композита Cu-18Nb ($e = 10,2$ и $e = 12,5$) обнаружены как микронапряжения, так и макронапряжения, возрастающие с ростом степени деформации. Макронапряжения приводят к искажению решетки ниобия – растягиванию межплоскостных расстояний $(110)_{\text{Nb}}$ вдоль ОД и сжатию их в направлении, перпендикулярном ОД, причем с ростом степени деформации эти искажения заметно увеличиваются.

В медной матрице композита Cu-18Nb также обнаружен высокий уровень микронапряжений, возрастающий с ростом степени деформации. Кроме того, присутствуют и небольшие макронапряжения, которые приводят к искажениям решетки меди, хотя последние на порядок меньше, чем в ниобии.

Благодарность

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН, в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Давление», № АААА-А18-118020190104-3), при частичной поддержке УрО РАН (проект № 18-10-2-24).

Список литературы

1. Heringhaus F., Raabe D. Recent Advances in the Manufacturing of Copper-Base Composites // J. Mater. Proc. Technol. – 1996. – Vol. 59. – P. 367–372. – DOI: 10.1016/0924-0136(95)02179-5.
2. Raabe D., Mattissen D. Microstructure and mechanical properties of a cast and wire-drawn ternary Cu–Ag–Nb *in situ* composite // Acta Mater. – 1998. – Vol. 46, no. 16. – P. 5973–5984. – DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00218-3.

3. The fabrication, properties and microstructure of Cu-Ag and Cu-Nb composites / K. Han, J. D. Embury, J. R. Sims, L. J. Campbell, H.-J. Schneider-Muntau, V. I. Pantsyrnyi // *Mater. Sci. Eng.* – 1999. – Vol. A267. – P. 99–114. – DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00025-8.
4. Internal stresses in cold-deformed Cu-Ag and Cu-Nb wires / K. Han, A. C. Lawson, J. T. Wood, J. D. Embury, R. B. Von Dreele, J. W. Richardson // *Phil. Mag.* – 2004. – Vol. 84, no. 24. – P. 2579–2593. – DOI: 10.1080/14786430410001689981.
5. Influence of Fe addition on microstructure and properties of Cu-Ag composite / X. Zuo, J. Zhu, B. An, K. Han, R. Li, E. Wang // *Met. Mater. Int.* – 2017. – Vol. 23, no. 5. – P. 974–983. – DOI: 10.1007/s12540-017-6656-2.
6. Bevk J., Harbison J. P., Bell J. L. Anomalous increase in strength of in situ formed Cu-Nb multifilamentary composites // *J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 49, no. 12. – P. 6031–6038. – DOI: 10.1063/1.324573.
7. Spitzig W. A., Krotz P. D. A comparison of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-20% Nb composite formed by different melting procedures // *Scripta Metall.* – 1987. – Vol. 21, no. 8. – P. 1143–1146. – DOI: 10.1016/0036-9748(87)90266-3.
8. High strength, high conductivity Cu-Nb based conductors with nanoscaled microstructure / A. Shikov, V. Pantsyrnyi, A. Vorobieva, N. Khlebova, A. Silaev // *Phys. C.* – 2001. – Vol. 354, no. 1–4. – P. 410–414. – DOI: 10.1016/S0921-4534(01)00109-5.
9. Pantsyrnyi V. Status and perspectives for microcomposite winding materials for high field pulsed magnets // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2002. – Vol. 12. – P. 1189–1194. – DOI: 10.1109/TASC.2002.1018614.
10. Stability Aspects of the High Strength High Conductivity Microcomposite Cu-Nb Wires Properties / V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Vorobieva, N. Khlebova, N. Kozlenkova, I. Potapenko, M. Polikarpova // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2006. – Vol. 16, no. 2. – P. 1656–1659. – DOI: 10.1109/TASC.2006.870554.
11. Microstructure in Cu-Nb microcomposites / Y. Leprince-Wang, K. Han, Y. Huang, K. Yu-Zhang // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – Vol. A351. – P. 214–223. – DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00855-9.
12. Transport characteristics of a CuNb/Nb₃Sn superconducting coil fabricated using a react and wind method / G. Nishijima, S. Awaji, K. Watanabe, K. Miyoshi, A. Kimura // *Supercond. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 16. – P. 1082–1085. – DOI: 10.1088/0953-2048/16/9/320.
13. Grain structure and irreversibility line of a bronze route CuNb reinforced Nb₃Sn multifilamentary wire / M. J. R. Sandim, D. Stamopoulos, E. Aristomenopoulou, S. Zaefferer, D. Raabe, S. Awaji, K. Watanabe // *Phys. Procedia.* – 2012. – Vol. 36. – P. 1504–1509. – DOI: 10.1016/j.phpro.2012.06.122.
14. Prebending Effect for Mechanical and Superconducting Properties of Nb-Rod-Processed Cu-Nb Internal-Reinforced Nb₃Sn Wires / H. Oguro, S. Awaji, K. Watanabe, M. Sugimoto, H. Tsubouchi // *IEEE Transact. Appl. Supercond.* – 2014. – Vol. 24, no. 3. – P. 8401004 (4). – DOI: 10.1109/tasc.2013.2292507.
15. Development of Nb-Rod-Method Cu-Nb Reinforced Nb₃Sn Rutherford Cables for React-and-Wind Processed Wide-Bore High Magnetic Field Coils / M. Sugimoto, H. Tsubouchi, S. Endoh, A. Takagi, K. Watanabe, S. Awaji, H. Oguro // *Transact. Appl. Supercond.* – 2015. – Vol. 25. – P. 6000605. – DOI: 10.1109/TASC.2014.2381459.
16. Microstructure and texture of in situ heavily drawn Cu-Nb composites / E. N. Popova, V. V. Popov, L. A. Rodionova, S. V. Sudareva, E. P. Romanova, A. E. Vorobyova, N. E. Hlebova, V. I. Pantsyrnyi, A. K. Shikov // *Textures and Microstructures.* – 2000. – Vol. 34. – P. 263–277. – DOI: 10.1155/TSM.34.263.
17. Effect of alloying and regimes of thermo-mechanical treatment on the structure and properties of Cu-Nb composites / E. N. Popova, V.V. Popov, E. P. Romanov, L. A. Rodionova, S. V. Sudareva, N. E. Khlebova, V. I. Pantsyrnyi, A. K. Shikov, A. E. Vorob'eva // *Phys. Met. Metallogr.* – 2002. – Vol. 94, no. 1. – P. 73–81.

Special characteristics of the microstructure of high-strength multifilamentary Cu-18Nb composites / E. G. Valova-Zaharevskaya, I. L. Deryagina, E. N. Popova, N. E. Khlebova, V. I. Pantsyrny // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures.* – 2018. – Iss. 6. – P. 116–126. – DOI: 10.17804/2410-9908.2018.6.116-126.

18. Structure and Thermal Stability of High-Strength Cu–18Nb Composite Depending on the Degree of Deformation / I. L. Deryagina, E. N. Popova, E. G. Valova-Zaharevskaya, E. I. Patrakov // *Phys. Met. Metallogr.* – 2018. – Vol. 119, no. 1. – P. 92–102. – DOI: 10.1134/S0031918X18010088.
19. Microstructure and texture evolution of Cu-Nb composite wires / L. Deng, X. Yang, K. Han, Y. Lu, M. Liang, Q. Liu // *Mater. Character.* – 2013. – Vol. 81. – P. 124–133. – DOI: 10.1016/j.matchar.2013.04.013.
20. Hardness, electrical resistivity, and modeling of in situ Cu–Nb microcomposites / L. Deng, K. Han, K. T. Hartwig, T. M. Siegrist, L. Dong, Z. Sun, X. Yang, Q. Liu // *J. Alloys and Compounds.* – 2014. – Vol. 602. – P. 331–338. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.021.
21. Solid state amorphization in cold drawn Cu/Nb wires / X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D. Ping, H. Hono // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49. – P. 389. – DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00338-4.
22. Microstructural characterization of high strength and high conductivity nanocomposite wires / F. Dupouy, E. Snoeck, M. J. Casanove, C. Roucau, J. P. Peyrade, S. Askenazy // *Scripta Mater.* – 1996. – Vol. 34, no. 7. – P. 1067–1073. – DOI: 10.1016/1359-6462(95)00632-X.
23. Microstructural studies of in situ produced filamentary Cu/Nb wires / E. Snoeck, F. Lecouturier, L. Thilly, M. J. Casanove, H. Rakoto, G. Coffe, S. Aske'nazy, J. P. Peyrade, C. Roucau, V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Nikulin // *Scripta Mater.* – 1998. – Vol. 38, no. 11. – P. 1643–1648. – DOI: 10.1016/S1359-6462(98)00080-3.
24. Hangen U., Raabe D. Modelling of the yield strength of a heavily wire drawn Cu-20 % Nb composite by use of a modified linear rule of mixtures // *Acta Metall. Mater.* – 1995. – Vol. 43, no. 11. – P. 4075–4082. – DOI: 10.1016/0956-7151(95)00079-B.
25. Microstructural analysis of in-situ copper-niobium composite wires / A. R. Pelton, F. C. Laabs, W. A. Spitzig, C. C. Chen // *Ultramicroscopy.* – 1987. – Vol. 22 (1–4). – P. 251–265. – DOI: 10.1016/0304-3991(87)90069-6.
26. On the texture evolution in swaged Cu-based wires / P. T. Kalu, L. Brandao, F. Ortiz, Okechukwu Egungwu, Funmi Ige // *Scripta Mater.* – 1998. – Vol. 38, no. 12. – P. 1755–1761. – DOI: 10.1016/S1359-6462(98)00114-6.
27. Copper-niobium high-strength and high-conductivity winding wires for pulsed magnets / A. K. Shikov, V. I. Pantsyrnyi, A. E. Vorob'eva, S. V. Sud'ev, N. E. Khlebova, A. K. Silaev, N. A. Belyakov // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2002. – Vol. 44. – P. 491–495. – DOI: 10.1023/A:1022504805662.
28. Transmission electron microscopy investigation of the atomic structure of interfaces in nanoscale Cu–Nb multilayers / K. Yu-Zhang, J. D. Embury, K. Han, A. Misra // *Phil. Mag.* – 2008. – Vol. 88, no. 17. – P. 2559–2567. – DOI: 10.1080/14786430802380485.



Received: 08.05.2018
Revised: 28.05.2018
Accepted: 26.10.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.127-139

ON THE EVOLUTION OF THE MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION IN THE FRICTION STIR WELDED AA 2024 ALLOY

K. N. Kalashnikov^{a)*}, T. A. Kalashnikova^{b)}, S. V. Fortuna^{c)}, A. V. Vorontsov^{d)},
V. A. Krasnoyevkin^{e)}, A. V. Chumaevskii^{f)}

*Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS,
2/4 Akademicheskii Ave., Tomsk, 534055, Russian Federation*

- a) <https://orcid.org/0000-0002-0286-7156> ; sso.spektr.asu@gmail.com ;
b) <https://orcid.org/0000-0002-0388-4011> ; gelombang@ispms.tsc.ru ;
c) <https://orcid.org/0000-0002-2749-8094> ; s_fortuna@mail.ru ;
d) <https://orcid.org/0000-0002-4334-7616> ; vorontsov.a.583@gmail.com ;
e) <https://orcid.org/0000-0003-1405-0597> ; volodia74ms@yandex.ru ;
f) <https://orcid.org/0000-0002-1983-4385> ; tch7av@gmail.com

*Corresponding author. E-mail: sso.spektr.asu@gmail.com

Address for correspondence: per. Akademicheskii, 2/4, Tomsk, 634055, Russian Federation

Tel.: 8 382 228 68 63

The structure formed in thermally hardened aluminum alloys during friction stir welding is studied by optical metallography, SEM, and TEM. As a result, it has been found that the structure of the material in the stir zone is fine-grained, with the mean grain size ranging 3.5 to 5.0 μm . The presence of several types of secondary phases differing in their mean grain size, structure, distribution in the bulk of the material, and chemical composition has been revealed.

Keywords: friction stir welding, deformable thermally hardenable, aluminum alloy, microstructure, intermetallic compounds, phase composition.

Acknowledgment

The work was performed within the Program of Basic Scientific Research of the State Academies of Sciences for 2013–2020, line of research III.23, and financially supported by the RFBR, project p_a No. 16-48-700652.

References

1. Boytsov A.G., Kachko V.V., Kuritsyn D.N. Friction stir welding. *RITM Mashinostroeniya*, 2013, no. 10 (88), pp. 38–44. Available at: <http://ritm-magazine.ru/ru/magazines/2013/ritm-10-88-2013#page-4142>. (In Russian). (Accessed: 25.04.2018).
2. Mironov S.Yu. Formation of grain structure in friction stir welding. *Fizicheskaya Mezomekhanika*, 2014, vol. 17, no. 1, pp. 103–113. (In Russian).
3. Mironov S.Yu. Crystallographic textures formed during friction stir welding. *Fizicheskaya Mezomekhanika*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 43–54. (In Russian).
4. Avinash P., Manikandan M., Arivazhagan N., Devendranath Ramkumar K., Narayanan S. Friction Stir Welded Butt Joints of AA2024 T3 and AA7075 T6 Aluminum Alloys. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 75, pp. 98–102. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.11.020.

5. Khodir S.A., Shibayanagi T. Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded Dissimilar Aluminum Joints of AA2024-T3 and AA7075-T6. *Materials Transactions*, 2007, vol. 48, no. 7, pp. 1928–1937. DOI: 10.2320/matertrans.MRA2007042.
6. Khodir S.A., Shibayanagi T. Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welding Similar and Dissimilar Joints of Al and Mg alloys. *Transactions of JWRI*, 2007, vol. 36, no. 1, pp. 27–40.
7. Malopheyev S., Mironov S., Kulitskiy V., Kaibyshev R. Friction-stir welding of ultra-fine grained sheets of Al–Mg–Sc–Zr alloy. *Materials Science & Engineering A*, 2015, vol. 624, pp. 132–139. DOI: 10.1016/j.msea.2014.11.079.
8. GOST 21631-76. Listy iz alyuminiya i alyuminievykh splavov. Tekhnicheskie usloviya [Sheets of Aluminium and Aluminium Alloys. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2008, 28 p. (In Russian).
9. Muravyov V.I., Bakhmatov P.V., Melkostupov K.A. On the topicality of studying friction stir welding of high-strength aluminum alloys. *Uchenye Zapiski Komsomolskogo-na-Amure Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, 2010, no II–1 (2), pp. 110–125. (In Russian).
10. Baranova L.V., Demina L.E. *Metallograficheskoye travleniye metallov i splavov: spravochnik* [Metallographic Etching of Metals and Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 256 p. (In Russian).
11. Saltykov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric Metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 271 p. (In Russian).
12. OST 134-1051-2010 *Svarka friktsionnaya. Tekhnicheskiye trebovaniya k svarnym soedineniyam* [Friction Welding. Specification for Welded Joints]. Moscow, 2011, 26 p. (In Russian).
13. Mondolfo L.F. *Struktura i svoystva aluminiyevykh splavov* [Structure and Properties of Aluminum Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 640 p. (In Russian).
14. Fortuna S., Kalashnikova T., Kolubaev E. Structural and Phase State Evolution in Friction Drilling on AA2024. In: *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1909, pp. 020055. DOI: 10.1063/1.5013736.
15. GOST 4784-97. *Alyuminiy i splavy alyuminievye deformiruemye. Marki*. [Aluminium and Wrought Aluminum Alloys. Grades]. Moscow, Izdatelstvo Standartov Publ., 1999, 32 p. (In Russian).

Подана в журнал: 08.05.2018
УДК 539.25:621.791.14:620.186.12
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.127-139

К ВОПРОСАМ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА В МАТЕРИАЛЕ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА ИЗ СПЛАВА Д16Т В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

К. Н. Калашников^{а)*}, Т. А. Калашникова^{б)}, С. В. Фортуна^{в)}, А. В. Воронцов^{г)},
В. А. Красновейкин^{д)}, А. В. Чумаевский^{е)}

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
пр. Академический, 2/4, г. Томск, 634021, Российская Федерация*

- ^{а)}  <https://orcid.org/0000-0002-0286-7156> ;  sso.spektr.asu@gmail.com ;
^{б)}  <https://orcid.org/0000-0002-0388-4011> ;  gelombang@ispms.tsc.ru ;
^{в)}  <https://orcid.org/0000-0002-2749-8094> ;  s_fortuna@mail.ru ;
^{г)}  <https://orcid.org/0000-0002-4334-7616> ;  vorontsov.a.583@gmail.com ;
^{д)}  <https://orcid.org/0000-0003-1405-0597> ;  volodia74ms@yandex.ru ;
^{е)}  <https://orcid.org/0000-0002-1983-4385> ;  tch7av@gmail.com

*Ответственный автор: sso.spektr.asu@gmail.com

Адрес для переписки: пр. Академический 2/4, 634055, Томск, Российская Федерация

Тел.: 8–382–228–68–63

Методами оптической, растровой электронной и просвечивающей микроскопии проведены исследования структуры материала, формируемого при сварке трением с перемешиванием деформируемых термически упрочняемых алюминиевых сплавов. В процессе исследований выявлено, что структура материала в зоне перемешивания является мелкозернистой со средним размером зерна от ~ 3,5 до 5,0 мкм. Показано наличие нескольких типов вторичных фаз, различающихся как средним размером, так и строением, распределением в объеме материала и химическим составом.

Ключевые слова: сварка трением с перемешиванием, термически упрочняемый деформируемый, алюминиевый сплав, микроструктура, интерметаллидные соединения, элементный состав.

1. Введение

Анализ открытых литературных источников, посвященных сварке трением с перемешиванием (СТП) [1], показывает, что подавляющее большинство исследований посвящено изучению структуры соединений, полученных методом сварки трением с перемешиванием (СТП-соединений) сталей аустенитного класса, чистых металлов, деформируемых алюминиевых сплавов. Для таких материалов обсуждаются механизмы формирования СТП-соединений, структура и текстурные агрегаты [2, 3].

В немногочисленных работах зарубежных авторов посвященных структурным исследованиям СТП термически упрочняемым деформируемым алюминиевым сплавам, например в [4–6], отмечается изменение элементного состава в зонах перемешивания и термомеханического воздействия, а также растворения и повторного выпадения упрочняющих фаз. Однако дисперсность и характер распределения, эволюция элементного и фазового составов упрочняющих фаз не исследуются. Хотя авторы работы [7] детально изучили трансформацию в результате СТП-структуры и фазового состава термически упрочняемого деформиру-

емого алюминиевого сплава 1570С системы Al-Mg-Sc-Zr в исходном ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии.

Вместе с тем в случае термически упрочняемых деформируемых алюминиевых сплавов для достоверного прогнозирования свойств СТП-соединений необходимо, но недостаточно, учитывать эволюцию только структуры материала в зоне воздействия СТП. Необходимо также учитывать трансформацию фазового состава, дисперсность и распределение упрочняющих вторичных фаз, как в материале соединения, так и в зонах влияния СТП. Возможно, что это является определяющим фактором для решения проблемы формирования равнопрочных СТП-соединений термически упрочняемых деформируемых алюминиевых сплавов.

Цель работы – выявление эволюции микроструктуры и фазового состава материала листового проката термически упрочняемого деформируемого алюминиевого сплава Д16 в процессе сварки трением с перемешиванием.

2. Материал и методы исследования

Проведены структурные исследования СТП-соединений листового проката марки Д16АТ номинальной толщиной 5,0 мм. Основные технологические параметры СТП представлены в табл. 1. Листовой прокат, использованный в работе, изготовлен в соответствии с требованиями ГОСТ 21631 [8] и в состоянии поставки имеет плакировку алюминием.

В работе [9] для исследования пластического течения металла при СТП листового проката из сплава 2024-Т3 (аналог отечественного сплава Д16Т2) использовали отожженную медную фольгу в качестве маркерного материала. Маркерный материал устанавливали в стык между соединяемыми заготовками непосредственно перед операцией СТП. При последующем металлографическом исследовании авторы выявили характер распределения маркировочного материала в соединении. В представленной работе в качестве маркерного материала использовали плакировку из алюминия, нанесенную на листы проката в процессе его производства и не удалявшуюся с заготовок перед операцией СТП.

Таблица 1 – Технологические режимы сварки трением с перемешиванием

Материал	Маркировка образца	Частота вращения инструмента, мин ⁻¹	Скорость инструмента, мм/мин	Усилие прижима, кгс
Листовой прокат толщиной 5,0 мм марки Д16АТ по ГОСТ 21631 [8]	№ 1	500	120	2000
	№ 2	1050	50	1050

Структуру основного металла и СТП-соединений исследовали при помощи металлографического микроскопа МЕТАМ ЛВ-31 при увеличениях до 500 крат и растрового электронного микроскопа Zeiss LEO EVO 50 при увеличениях до 10000 крат.

Металлографические исследования проводили на травленых шлифах, приготовленных в сечениях, перпендикулярных оси СТП-соединений и направлению прокатки основного металла. Для выявления микроструктуры материала травление полированной поверхности металлографических шлифов осуществляли химическим способом реактивом следующего состава [10]: 1 мл плавиковой кислоты + 1,5 мл соляной кислоты + 2,5 мл азотной кислоты + 95 мл воды. Измерения размеров зерен производились в указанных областях методом секущих [11]. Направление секущих выбиралось нормально к лицевой поверхности образцов.

Для исследования микроструктуры и фазового состава методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовались полированные металлографические шлифы, приготовленные так же, как и для металлографических исследований (кроме завершающей операции химического травления). РЭМ-исследования проводились в основном в режиме обратно рассеянных электронов и дополнительно в режиме вторичных электронов. Кроме того, в процессе РЭМ-исследования производился энергодисперсионный элементный микроанализ вторичных выделений и твердого раствора материала исследования.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены общий вид СТП-соединений листового проката марки Д16АТ и металлографические изображения их структуры в поперечных сечениях соответственно. В процессе СТП по обоим режимам опорным буртом рабочего инструмента на лицевой стороне СТП-соединения полностью снимается поверхностный лакирующий слой. Как следствие, на лицевой стороне соединения формируется грат и грубые заусенцы [12].

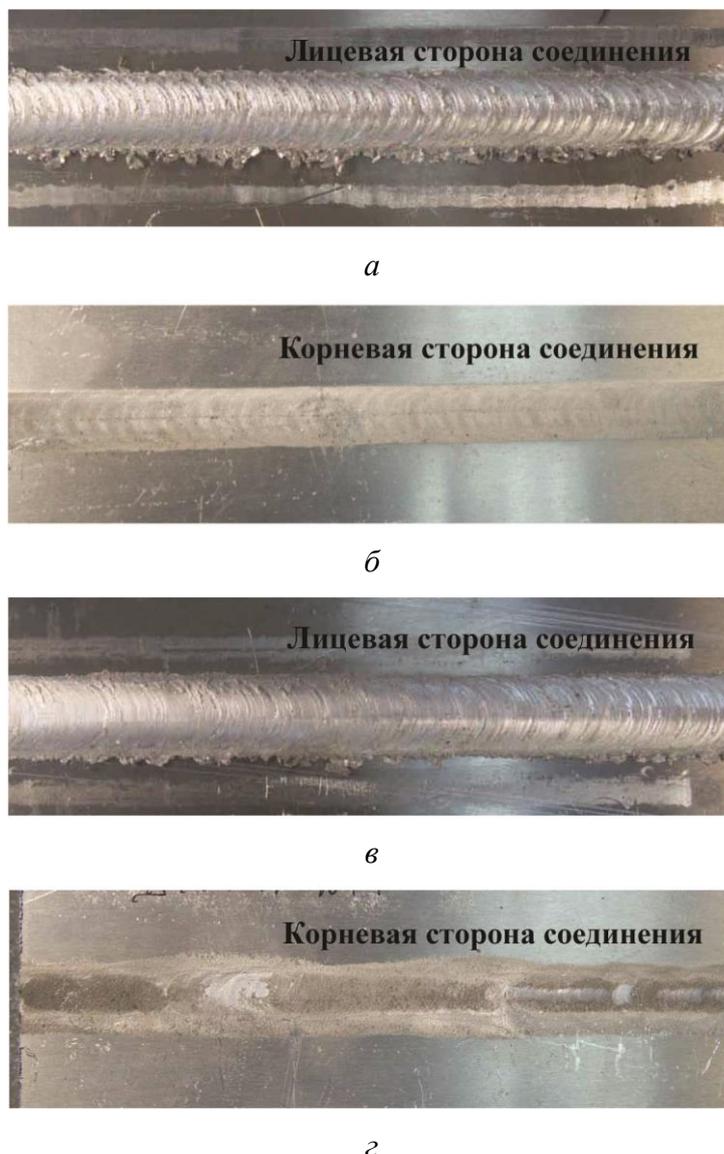


Рис. 1. Общий вид СТП-соединений из листового проката марки Д16АТ толщиной 5,0 мм:
а, б – образец № 1; в, г – образец № 2

Маркировочный материал со стороны корня соединения проникает в СТП-соединение, локализуясь, в основном, между зоной перемешивания (ядром) и зоной термомеханического воздействия. При этом большему усилию прижима рабочего инструмента соответствует большая глубина проникновения маркерного материала (табл. 1 и рис. 2) и достигает 7/8 толщины СТП-соединения для образца № 1 (рис. 2).

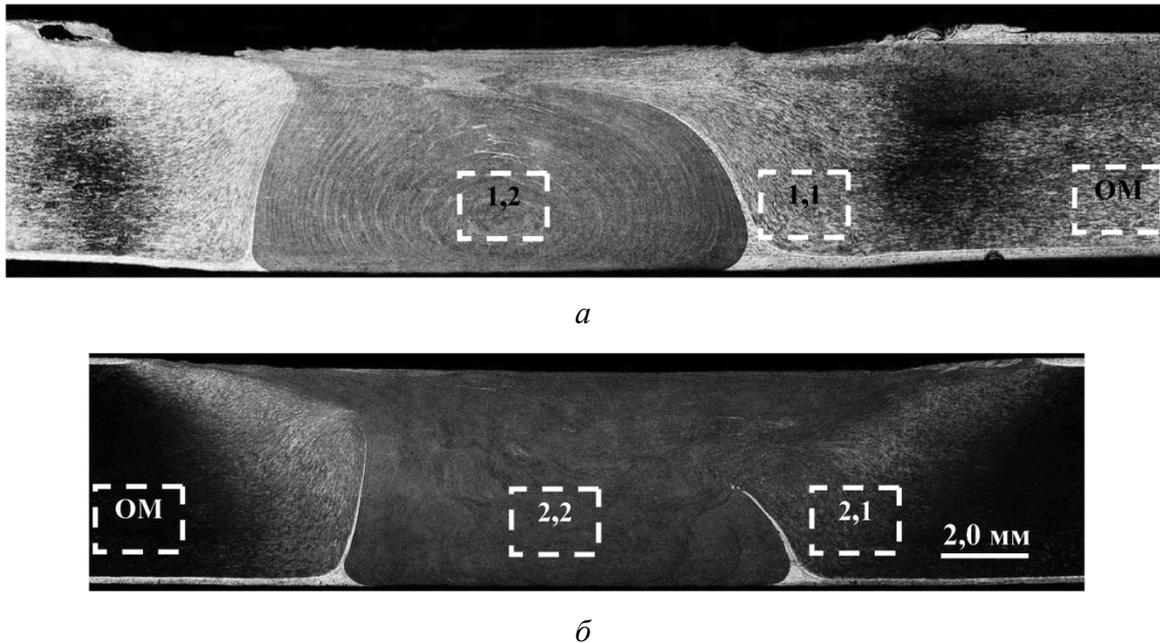


Рис. 2. Металлографические изображения травленных поперечных макрошлифов СТП-соединений из листового проката марки Д16АТ толщиной 5,0 мм:
a – образец № 1; *б* – образец № 2

По результатам металлографических исследований проведен анализ среднего размера зерна α -Al твердого раствора в основном металле (ОМ), в зонах термомеханического воздействия (1.1 и 2.1) и зонах перемешивания (1.2 и 2.2) СТП-соединений, полученных по обоим режимам. Соответствующие области, в которых проводились замеры размеров зерен, обозначены на рис. 2. Гистограммы на рис. 3 и 4 представляют распределение размеров зерен α -Al твердого раствора в материале основного металла и зонах СТП-соединений образцов № 1 и № 2 соответственно. Основной металл вне зоны воздействия СТП в исходном состоянии обоих образцов характеризуется близкими значениями среднего размера зерна 23 ± 12 мкм (образец № 1) и 24 ± 11 мкм у образца № 2. Высокое значение среднеквадратических отклонений обусловлено наличием в основном металле небольшой доли зерен крупнее 60 мкм.

Зоны ТМВ образцов № 1 и № 2 значительно различаются зеренной структурой α -Al твердого раствора (рис. 3 б и 4 б). СТП по режиму № 1, приводит к уменьшению размера зерна в зоне ТМВ относительно основного металла вне зон влияния СТП на 40 % до среднего значения 13 ± 15 мкм. Тогда как в результате СТП по режиму № 2 в зоне ТМВ размер зерна увеличивается на 42 % (относительно основного металла) и составляет 34 ± 12 мкм. Очевидно, что различия в зеренной структуре зон ТМВ образцов обусловлены различиями в технологических параметрах процесса СТП. Технологические параметры по режиму № 2 отличаются от режима № 1 большей частотой вращения рабочего инструмента (в 2,1) и меньшей скоростью подачи инструмента (в 2,4 раза) и усилием прижатия инструмента (в 1,9 раза) (табл. 1). Из сопоставления комбинации этих технологических параметров с результатами исследования зеренной структуры

в зоне ТМВ следует, что сочетание высокой частоты вращения рабочего инструмента с низкой скоростью процесса сварки (подачи рабочего инструмента) является определяющим фактором, обуславливающим повышение температуры в зонах влияния СТП. Повышенная температура приводит к росту размера зерна в указанных зонах.

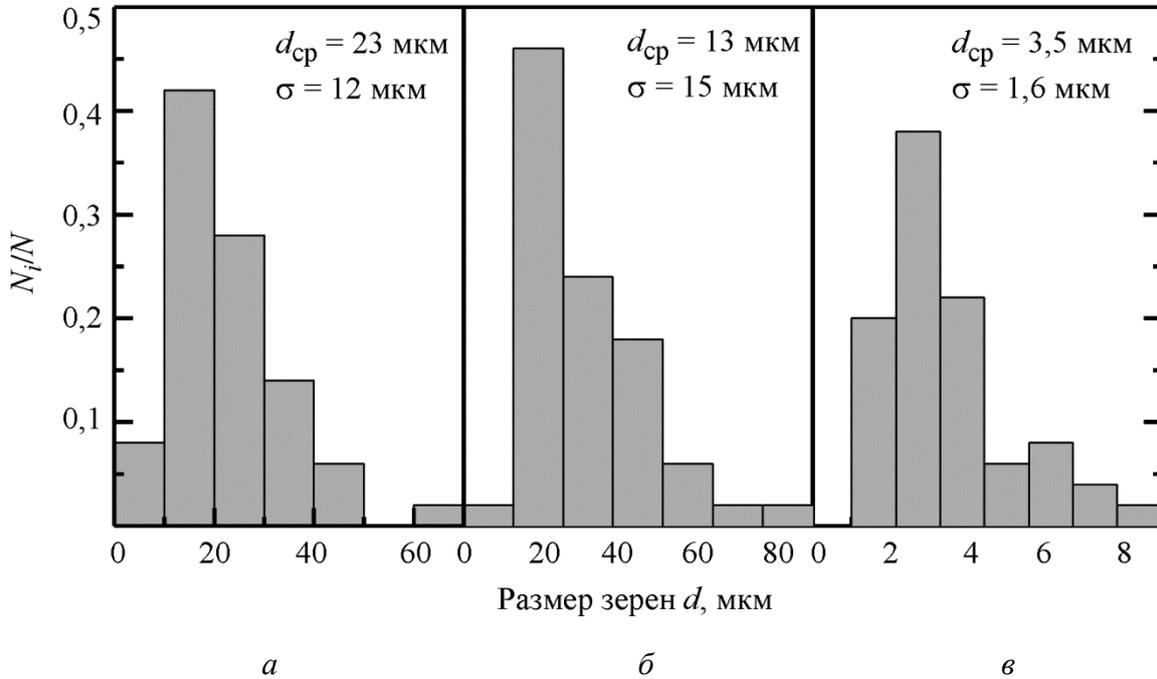


Рис. 3. Распределения по размерам зерен в основном металле – *a* и зонах термомеханического воздействия – *б* и перемешивания – *в* СТП-соединения образца № 1

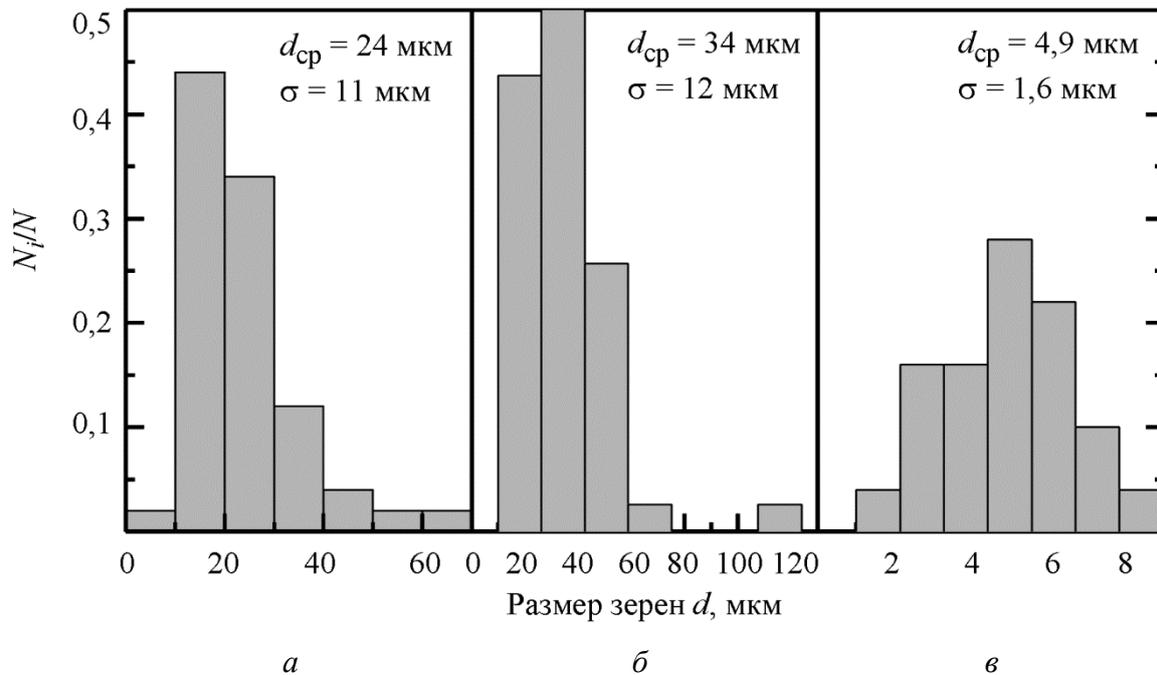


Рис. 4. Распределения по размерам зерен в основном металле – *a* и зонах термомеханического воздействия – *б* и перемешивания – *в* СТП-соединения образца № 2

В зоне перемешивания СТП в образце № 1 распределение по размерам зерен α -Al твердого раствора имеет бимодальный вид. Средний размер зерна составляет $3,5 \pm 1,7$ мкм, но в распределении имеется заметный пик, соответствующий размерам зерен $\sim 6,0$ мкм. Образование этого пика, возможно, связано с началом процесса динамической рекристаллизации, протекающего после измельчения зерен рабочим инструментом.

Для зоны перемешивания образца № 2 распределение по размерам зерен имеет мономодальный вид, в отличие от бимодального распределения для образца № 1, а средний размер зерна α -Al твердого раствора смещен в область больших размеров и составляет $5,0 \pm 1,7$ мкм. Возможно, что процесс динамической рекристаллизации измельченных рабочим инструментом зерен полностью реализовался за счет более высокой температуры в процессе СТП.

Как показали РЭМ исследования, в процессе СТП претерпевает трансформацию не только зеренная структура основного металла, но и фазовый состав в зонах влияния СТП. Рассмотрим структуру основного металла и зон влияния СТП, выявляемую при РЭМ исследовании в режиме фазового контраста (обратно рассеянных электронов).

На рис. 5 представлены оптическое и РЭМ-изображения СТП-соединения и основного металла образца № 1. В основном металле вне зон влияния СТП наблюдаются выделения вторичных фаз в виде частиц интерметаллидов различных форм и размеров (рис. 5). По морфологии различимы достаточно крупные (до 16 мкм) частицы неправильной формы, ориентированные наибольшими своими сторонами вдоль направления прокатки основного металла. Кроме того, наблюдаются более мелкие (до 5 мкм) округлые хаотически распределенные частицы и еще более мелкие (до 2 мкм) округлые ориентированные вдоль направления прокатки в виде строчек.

Как показал элементный микроанализ, крупные частицы неправильной формы (рис. 5; табл. 2; спектры 1 и 2) представляют интерметаллидные выделения системы алюминий–медь–марганец с нерастворимыми примесями в виде кремния и железа [13]. Тогда как более мелкие округлые частицы (рис. 5; табл. 2; спектр 3) представляют растворимые интерметаллидные выделения системы алюминий–медь [13]. Вероятнее всего это выделения θ -фазы (CuAl_2) [14].

В зоне ТМВ выявляются выделения вторичных интерметаллидных фаз (рис. 5; табл. 2; спектры 9 и 10) с элементным составом, близким к выделениям фаз в основном металле вне зоны воздействия СТП. Отметим, что морфология выделений в зоне ТМВ претерпела трансформацию. Изменилась ориентация всех типов выделений. В зоне ТМВ они ориентированы вдоль направления течения металла, вызванного воздействием рабочего инструмента (рис. 5). Наиболее крупные выделения неправильной формы разбиты на близко расположенные отдельные фрагменты, наибольшие размеры которых не превышают 8,5 мкм. Размеры же округлых частиц не изменились.

В зоне перемешивания (ядре СТП) наиболее крупные выделения, также как и в зоне ТМВ и в основном металле вне зоны воздействия СТП, являются нерастворимыми интерметаллидными фазами (рис. 5; табл. 2; спектр 7). Форма таких выделений близка к округлой, а размеры $\leq 8,5$ мкм. Распределены они в пределах зоны перемешивания хаотически и обособленно, без образования скоплений фрагментов, как в зоне ТМВ. Что же касается частиц вторичных выделений изначально округлой формы, то их размеры уменьшились и не превышают 1,5 мкм.

Отметим в области перемешивания большую, чем в основном металле и зоне ТМВ, плотность мелкодисперсных выделений с размерами $\leq 1,0$ мкм. Кроме того, при увеличении более 1000 крат по границам структурных элементов выявляются выделения в виде мелкодисперсных пластин (рис. 5). По причине малого размера объектов анализа элементный состав мелкодисперсных выделений (как округлых, так и пластинчатых) корректно определить весьма затруднительно. Однако установлено, что они являются растворимыми интерметаллидными выделениями системы алюминий–медь–магний (рис. 5; табл. 2; спектр 8).

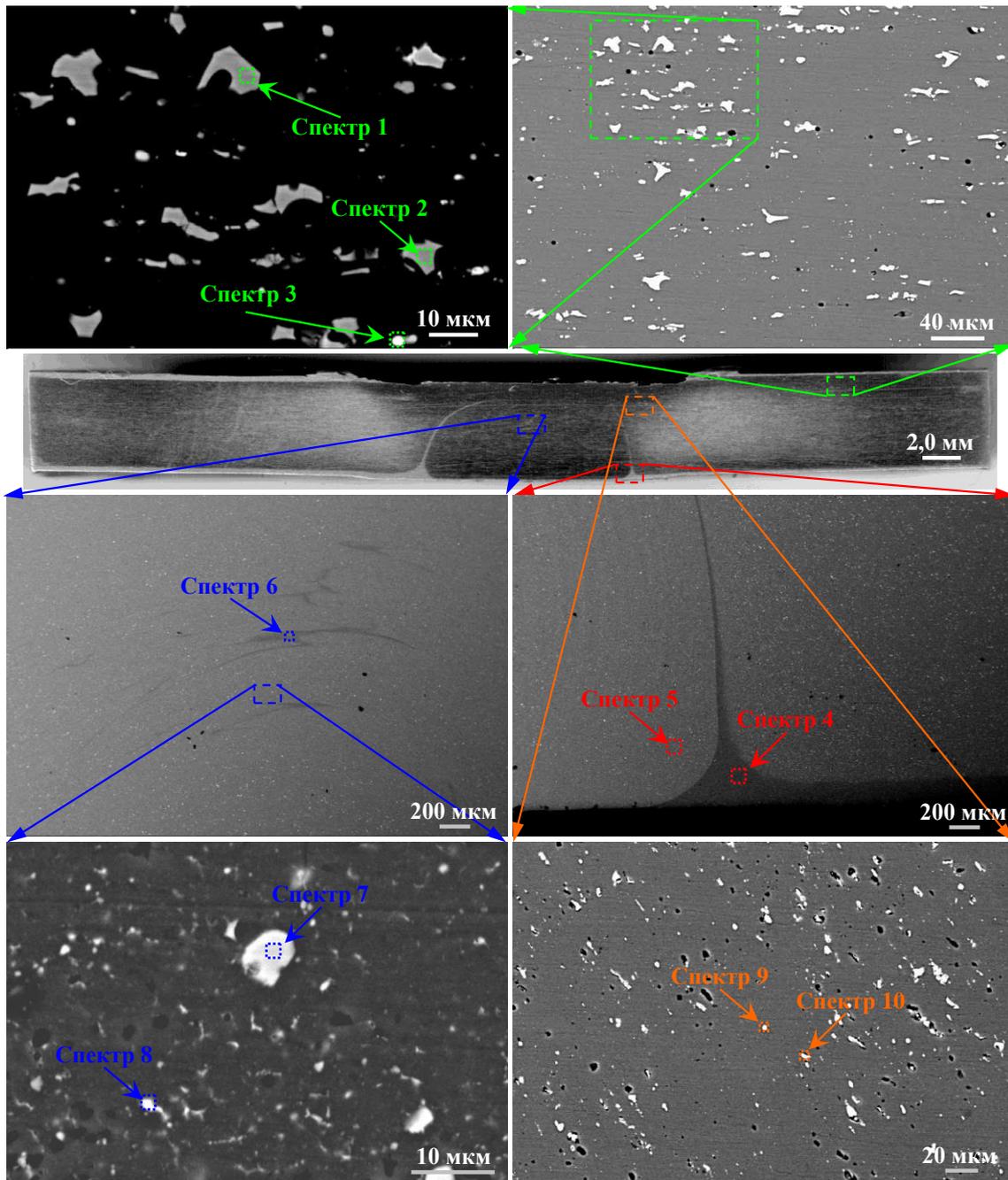


Рис. 5. Оптическое и РЭМ изображения СТП-соединения и основного металла листового проката марки Д16АТ (образец № 1). Показаны области проведения микроанализа химического состава. Полированный шлиф поперек оси СТП

Элементный состав твердого раствора как в основном металле, так во всех зонах воздействия СТП соответствует марочным значениям для сплава Д16, например, см. спектр 5 на рис. 5 и в табл. 2.

На рис. 6 представлены оптическое и РЭМ-изображения СТП-соединения и основного металла образца № 2. Как и в случае образца № 1 в зоне ТМВ выделения интерметаллидных частиц всех типов ориентированы вдоль направления течения металла, вызванного воздействием рабочего инструмента (рис. 6). Как и в образце № 1 крупные выделения неправильной формы разбиты на близко расположенные отдельные фрагменты, наибольшие размерности которых не превышают 9,0 мкм. А вот размеры округлых частиц, в отличие от частиц в

зоне ТМВ образца № 1, уменьшились относительно исходного состояния (вне зоны влияния СТП) и составляют (1,0–2,8) мкм.

Таблица 2 – Результаты микроанализа элементного состава в точках (рис. 5)

Область микроанализа		Содержание химических элементов, % вес. (атом)					
Маркировка спектра	Зона	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
Спектр 1	Основной металл	5,53 (6,59)	18,51 (11,29)	10,09 (5,41)	10,30 (6,39)	–	55,68 (70,32)
Спектр 2		5,31 (6,46)	16,87 (10,32)	11,94 (6,42)	10,28 (6,40)	–	55,60 (70,41)
Спектр 3		–	–	46,37 (26,82)	–	0,82 (1,24)	52,81 (71,94)
Спектр 4	Плакировка	–	–	–	–	–	100,00 (100,00)
Спектр 5	Перемешивания вблизи плакировки	–	–	4,96 (2,20)	0,78 (0,40)	1,25 (1,45)	91,61 (95,59)
Спектр 6	Перемешивания в центре	–	–	–	–	–	100,00 (100,00)
Спектр 7		4,88 (6,00)	17,47 (10,79)	14,61 (7,95)	8,53 (5,37)	–	54,55 (69,89)
Спектр 8		–	–	29,92 (15,36)	0,48 (0,25)	1,37 (1,84)	62,29 (82,55)
Спектр 9	Термо-механического воздействия	–	–	45,24 (25,94)	–	0,94 (1,41)	53,81 (72,65)
Спектр 10		4,66 (5,59)	15,14 (9,15)	13,82 (7,34)	7,96 (4,89)	–	58,42 (73,04)
Сплав Д16 (1160) по ГОСТ 4784 [15]		≤0,50	≤0,50	3,8–4,9	0,3–0,9	1,2–1,8	Основа

Результаты элементного микроанализа свидетельствуют, что фрагменты крупных частиц неправильной формы (рис. 6; табл. 3; спектры 5 и 6), как и у образца № 1, представляют интерметаллидные выделения системы алюминий–медь–марганец с нерастворимыми примесями в виде кремния и железа. Но, в отличие от подобных частиц в образце № 1, фрагменты раздробленных крупных частиц обеднены марганцем и примесями – кремнием и железом. Мелкие округлые частицы (рис. 6; табл. 3; спектр 7) представляют растворимые интерметаллидные выделения системы алюминий–медь [13] и близки по составу округлым мелким частицам в основном металле вне зоны влияния СТП, а также в зоне ТМВ образца № 1.

Из сравнения микроструктуры зон перемешивания образцов № 1 и 2 отметим следующие общие особенности и различия. Как и в случае образца № 1, крупные выделения в зоне ТМВ и в основном металле являются нерастворимыми в условиях сварки трением с перемешиванием интерметаллидными фазами (рис. 6; табл. 3; спектры 1 и 2). Форма таких выделений близка к округлой. Распределены они в пределах зоны перемешивания хаотически и обособленно, без образования скоплений фрагментов как в зоне ТМВ. Размеры этих выделений не превышают 10 мкм и практически равны размерам аналогичных частиц в образце № 1.

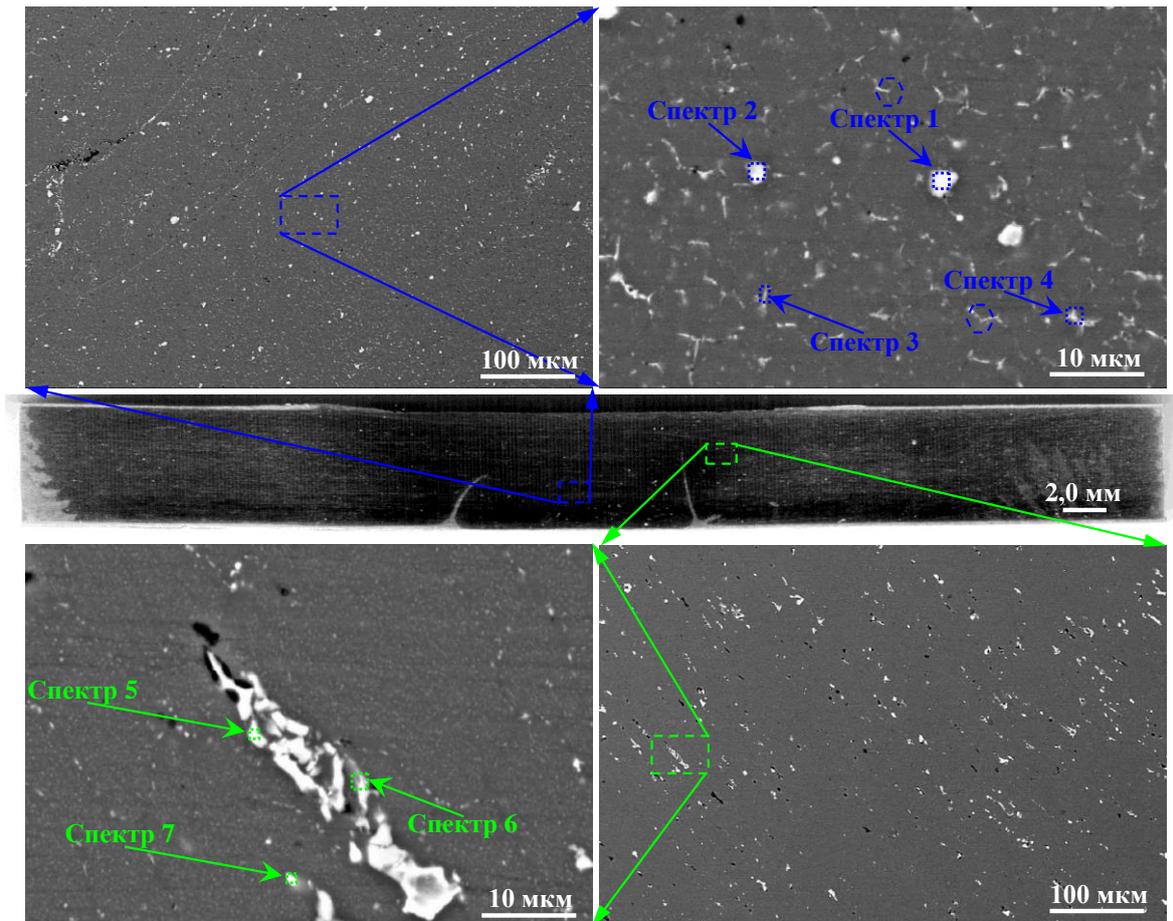


Рис. 6. Оптическое и РЭМ изображения СТП-соединения и основного металла листового проката марки Д16АТ (образец № 2). Показаны области проведения микроанализа химического состава. Полированный шлиф поперек оси соединения и направления прокатки основного металла

Размеры частиц выделений изначально округлой формы также уменьшились по сравнению с исходным состоянием основного металла (вне зоны воздействия СТП) и не превышают 0,6 мкм. Аналогичные частицы в образце № 1 имеют более крупные размеры – до 1,5 мкм.

Как и для образца № 1 имеют место высокая плотность мелких выделений (с размерами не более 0,12 мкм) и пластинчатые выделения по границам структурных элементов. По элементному составу оба типа этих выделений соответствуют интерметаллидным соединениям $Al_2CuMg + CuAl_2$ (рис. 6; табл. 3; спектр 3). Выделения по границам структурных элементов более крупные и протяженные чем в образце № 1 и в ряде случаев декорируют тройные стыки структурных элементов. В качестве примера на верхней правой выноске рис. 6 два таких стыка выделены штриховыми замкнутыми линиями в виде правильных шестигранников.

Таблица 3 – Результаты микроанализа элементного состава в точках (рис. 6)

Область микроанализа		Содержание химических элементов, % вес. (атом)					
Маркировка спектра	Зона	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Al
Спектр 1	Перемешивания в центре	3,81 (4,26)	11,75 (6,61)	7,93 (3,92)	6,64 (3,79)	0,64 (0,82)	69,25 (80,60)
Спектр 2		3,28 (3,54)	7,56 (4,10)	7,09 (3,38)	5,61 (3,09)	0,78 (0,97)	75,87 (84,92)
Спектр 3		–	–	8,80 (3,93)	–	1,44 (1,68)	89,77 (94,40)
Спектр 4		0,65 (0,69)	–	13,51 (6,34)	3,71 (2,02)	1,64 (2,01)	80,49 (88,95)
Спектр 5	Термо-механического воздействия	3,34 (3,79)	10,90 (6,23)	10,82 (5,43)	6,76 (3,92)	–	68,18 (80,62)
Спектр 6		1,28 (1,48)	8,93 (5,19)	17,14 (8,76)	4,65 (2,75)	–	67,99 (81,82)
Спектр 7		–	–	46,41 (26,86)	–	0,62 (0,93)	52,97 (72,20)

4. Заключение

По результатам структурных исследований СТП-соединений листового проката марки Д16АТ по режимам № 1 и 2 выявлены основные особенности влияния параметров процесса сварки трением с перемешиванием на структуру листового проката марки Д16АТ. Обнаружено, что помимо изменений в зеренной структуре α -Al твердого раствора происходят изменения и в процессе выделения частиц интерметаллидных фаз, что прослеживается в морфологии, среднем размере и химическом составе частиц интерметаллидных фаз различной природы в образцах, обработанных по разным технологическим режимам СТП. Изменение морфологии частиц вторичных фаз обусловлено различием термомеханического воздействия в разных зонах влияния СТП.

Повышенные значения среднего размера зерна α -Al твердого раствора в зоне перемешивания, по сравнению с результатами авторов других работ, связаны прежде всего с высокой температурой формирования соединения и, как следствие, высокой степенью рекристаллизации. Также с высокой температурой формирования соединения связано большое количество выделений вторичных фаз в объеме зоны перемешивания.

Благодарность

Работа выполнена в рамках ПФНИ ГАН на 2013-2020 годы, направление III.23 и при финансовой поддержке РФФИ, проект р_а №16-48-700652.

Литература

1. Бойцов А. Г., Качко В. В., Курицын Д. Н. Сварка трением перемешиванием // РИТМ Машиностроения. – 2013. – № 10 (88). – С. 38–44. – URL: <http://ritm-magazine.ru/ru/magazines/2013/ritm-10-88-2013#page-4142>. (Дата обращения: 25.04.2018).
2. Миронов С. Ю. Формирование зеренной структуры при сварке трением с перемешиванием // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17, № 1. – С.103–113.
3. Миронов С. Ю. Кристаллографические текстуры, формирующиеся при сварке трением с перемешиванием // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17, № 2. – С. 43–54.

4. Friction Stir Welded Butt Joints of AA2024 T3 and AA7075 T6 Aluminum Alloys. / P. Avinash, M. Manikandan, N. Arivazhagan, Ramkumar K. Devendranath, S. Narayanan // *Procedia Engineering*. – 2014. – Vol. 75. – P. 98–102. – DOI: 10.1016/j.proeng.2013.11.020.
5. Khodir S. A., Shibayanagi T. Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded Dissimilar Aluminum Joints of AA2024-T3 and AA7075-T6 // *Materials Transactions*. – 2007. – Vol. 48, no. 7. – P. 1928–1937. – DOI: 10.2320/matertrans.MRA2007042.
6. Khodir S. A., Shibayanagi T. Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welding Similar and Dissimilar Joints of Al and Mg alloys // *Transactions of JWRI*. – 2007. – Vol. 36. – No. 1. – P. 27–40.
7. Friction-stir welding of ultra-fine grained sheets of Al–Mg–Sc–Zr alloy / S. Malopheyev, S. Mironov, V. Kulitskiy, R. Kaibyshev // *Materials Science & Engineering A*. – 2015. – Vol. 624. – P. 132–139. – DOI: 10.1016/j.msea.2014.11.079.
8. ГОСТ 21631-76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия. – Москва : Стандаринформ, 2008.
9. Муравьев В. И., Бахматов П. В., Мелкоступов К. А. К вопросу актуальности исследования сварки трением с перемешиванием конструкций из высокопрочных алюминиевых сплавов // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. – 2010. – № II–1 (2). – С. 110–125.
10. Баранова Л. В., Демина Э. Л. Металлографическое травление металлов и сплавов. Справочник. – М. : Металлургия, 1986. – 256 с.
11. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. – М. : Металлургия, 1976. – 271 с.
12. ОСТ 134-1051-2010. Сварка фрикционная. Технические требования к сварным соединениям. – М. : Федеральное космическое агентство. – 26 с.
13. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / пер. с англ. под ред. Ф. И. Квасова, Г. Б. Строганова, И. Н. Фридляндера. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
14. Fortuna S., Kalashnikova T., Kolubaev E. Structural and Phase State Evolution in Friction Drilling on AA2024 // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1909. – P. 020055. – DOI: 10.1063/1.5013736.
15. ГОСТ 4784-97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки / взамен 4784-74 ; введ. 2000–07–01. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1999. – 32 с.