

## ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ СТРУКТУРЫ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ НИОБИЙ-ТИТАНОВОГО СПЛАВА

*Г.Е. Сторожил, И.Н. Шаповал, О.В. Чёрный, Н.Ф. Андриевская*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина*

Проведено изучение распределения линейных размеров структуры Nb-44,7мас.%Ti-сплава после выплавки слитков, последующей тёплой интенсивной обработки давлением и деформационного старения. На основе статистического анализа данных найдена оптимальная функция распределения размеров  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, состоящая из двух слагаемых – логнормального и нормального распределений. Проведено сравнение параметров распределений для оценки степени однородности микроструктуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Для создания ряда сверхпроводящих устройств необходимы материалы, обладающие высокими механическими, электрофизическими свойствами и имеющие невысокую стоимость. Наиболее полно удовлетворяют этим условиям ниобий-титановые сплавы, получившие в настоящее время наибольшее распространение [1,2].

В последнее время интенсивно разрабатываются способы изготовления материалов с субмикросталлическим и нанокристаллическим строением и исследуются их свойства [3]. Размеры структурных элементов в этих материалах, составляющие десятки и сотни нанометров, и развитая сеть высокоугловых границ приводят к изменению процессов переноса вещества и энергии в таких структурах. Это позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, например, с высокой прочностью и пластичностью, низкотемпературной сверхпластичностью, с рекордными магнитными характеристиками [4].

Такие материалы получают различными методами интенсивной пластической деформации (ИПД), например, кручением под высоким давлением, равноканальным угловым прессованием, всесторонней ротационной ковкой и т.д. Для создания высокодисперсных структур нами опробован метод многоциклового разнонаправленной деформации (РНД) ниобий-титанового сплава [5]. Этот метод позволяет накопить необходимую степень пластической деформации путем многократной циклической обработки (осадка-выдавливание) при сохранении исходного размера заготовки, а также, провести ИПД на слитке практически любого размера.

Важным моментом для материалов с дисперсной структурой является вид функции плотности распределения (ФПР) частиц и зёрен по их размерам. Чаще всего это логнормальное распределение [6], хотя встречается и нормальное [7]. В данной работе для ниобий-титанового сплава изучен характер распределения размеров структуры как для гомогенного однофазного состояния, полученного при многоциклового обработке, так и для гетерофазного состояния после диффузионного распада пересыщенного твёрдого раствора.

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования по влиянию разнонаправленной деформации на процесс измельчения зёрновой структуры были проведены на сплаве Nb-44,7мас.%Ti. В качестве исходных компонентов сплава использовали титан губчатый ТГ-105 и ниобий электронно-лучевой плавки НЭ-2. Содержание основных примесей (кислорода, водорода и азота) не превышало соответственно 0,026, 0,0018 и 0,052 мас.%.

Слитки сплава диаметром 90 мм были получены методом дуговой вакуумной гарниссажной плавки. В процессе плавки для повышения химической однородности сплава использовалось магнитное перемешивание расплава. Затем расплав сливали во вращающуюся медную водоохлаждаемую изложницу.

Деформационную обработку проводили на заготовках диаметром 20 мм и высотой 60 мм, вырезанных из исходного слитка. Для предохранения от атмосферного воздействия при повышенных температурах образцы обёртывали тонким медным листом. Затем заготовки деформировали как по традиционной схеме [8] изготовления ниобий-титанового сверхпроводника (см. табл.1, образцы №2 и 4), так и по разработанной нами схеме [5] с использованием многоциклового обработки (образцы №3 и 5). При такой дополнительной обработке – разнонаправленном деформировании слитка – величина плотности критического тока достигает рекордных значений ( $\sim 4,1 \cdot 10^5$  А/см<sup>2</sup> в поперечном магнитном поле 5 Тл) [9].

Структуру исследуемых образцов изучали металлографическим методом на микроскопе ММР-4 и методом трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе TESLA-613.

Параметры структуры (размер зёрен, субзёрен, диаметр выделившихся частиц  $\alpha$ -Ti-фазы) вычисляли с помощью измерения их линейных размеров по металлографическим и электронно-микроскопическим снимкам [6].

## Деформационный маршрут исследуемых образцов Nb-44,7мас.%Ti сплава

Номер образца	Стадии обработки	Параметры обработки *
1	Литое состояние	—
2	Прессование + волочение	$T_0=550\dots 600\text{ }^\circ\text{C}$ , $\varepsilon_n(1,4)+\varepsilon_b(4,0)=\varepsilon_1(5,4)$
3	3-цикловая РНД + прессование + волочение	$T_0=550\dots 600\text{ }^\circ\text{C}$ , $\varepsilon_n(4,9)+\varepsilon_n(1,4)+\varepsilon_b(4,0)=\varepsilon_2(10,3)$
4	№2+отжиг	№2 + $T_c=390\text{ }^\circ\text{C}$ , $t_c=400\text{ ч}$
5	№3+отжиг	№3 + $T_c=390\text{ }^\circ\text{C}$ , $t_c=400\text{ ч}$

\* Температура прессования и многоциклового обработки -  $T_0$ ; истинная деформация при прессовании -  $\varepsilon_n$ ; волочении -  $\varepsilon_b$ ; циклировании -  $\varepsilon_n$ ; полные деформации для обработки без/с РНД -  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ ; температура и длительность старения -  $T_c$  и  $t_c$ .

Статистическую обработку распределения размеров зёрен,  $\beta$ - и  $\alpha$ -Ti-фаз проводили двумя вариантами: обработкой данных на основе эмпирического подхода в статистическом пакете SPSS-12, а также построением оптимальной ФПР и её анализа, проводимого в численно-аналитической компьютерной среде Mathematica 5.

Для количественного описания строения структурных составляющих ниобий-титанового сплава использовали две выше упомянутые функции плотности распределения линейных размеров – логнормальную (L) и нормальную (G), а также их комбинации (G+L):

$$f_L(x) = \frac{A}{\sigma_1 x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - m_1)^2}{2\sigma_1^2}\right); \quad (1)$$

$$f_G(x) = \frac{B}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - m_2)^2}{2\sigma_2^2}\right); \quad (2)$$

$$f_{G+L}(x) = \frac{A}{\sigma_1 x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - m_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{B}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - m_2)^2}{2\sigma_2^2}\right), \quad (3)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  – подгоночные параметры;  $x$  – аргумент ФПР.

Такое аналитическое описание позволяет компактизировать данные большого объема и оценивать степень влияния технологических факторов обработки на статистические параметры.

Оптимальную величину ширины бина (подынтервала) выбирали с учётом возрастания точности частотных характеристик при укрупнении интервалов измерений в соответствии с формулой  $\Delta \approx 1/\sqrt{n}$ , где  $\Delta$  – ошибка определения частоты,  $n$  – количество попавших в подынтервал измерений. При неограниченном росте ширины бина подгоночная ФПР может выйти за пределы выбранного семейства функций, что определяет оптимальный бин.

В процессе подгонки ФПР под экспериментальные данные с использованием метода наименьших квадратов (критерий  $\chi^2$ ) будут найдены оптимальные параметры подгоночной функции из соответствующих параметрических семейств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА

На рис.1 для данных одной из выборок приведен пример зависимости вида гистограммы от ширины бина. Сначала графики показывают последовательное увеличение точности частотного описания данных с ростом ширины бина, последовательно приближаясь к оптимальной (для данного случая логнормальной) ФПР. Последний график уже не является ФПР логнормального семейства. Таким образом, третья гистограмма представляет “квазиоптимальную” ФПР.

При поиске точного минимума  $\chi^2$  эта гистограмма обеспечивает оптимальную подгонку в выбранном семействе ФПР.

Для всех схем обработки были найдены оптимальные ФПР (рис. 2). На каждом рисунке приведены также величины оптимальной ширины бина (opt bw), значение минимального  $\chi^2$  для оптимального ФПР. Для всех приведенных случаев эта функция оказалась из комбинированного семейства (3).

Подогнанные ФПР теперь могут быть использованы для статистического анализа данных при сравнении различных видов обработок ниобий-титанового сплава. Статистические параметры, вычисленные эмпирически и на основе найденных оптимальных ФПР, приведены в табл.2 и 3 соответственно.

Как видно из гистограммы (см.рис.2,а и табл.2), для зёрненной структуры литого Nb-44,7мас.%Ti сплава (образец №1) параметры распределения – медиана, мода и средний размер близки. Размах размеров зёрен составляет 1325 мкм. Коэффициент вариации  $k_v \sim 0,48$ , коэффициент асимметрии  $k_a$  и эксцентриситет  $k_e$  соответственно равны 0,43 и 0,25.

Деформационная обработка в области однофазного состояния ( $\beta$ -фаза) приводит к формированию в Nb-44,7мас.%Ti-сплаве мелкой субзёрненной структуры. Средние размеры субзёрен (образцы №2 и 3) соответственно равны  $\sim 197$  и  $85$  нм. Более мелкая, примерно в 2,5 раза, величина среднего размера субзёрен при 3-циклового обработке слитка объясняется более интенсивной пластической деформацией (5,4 и 10,3) сплава.

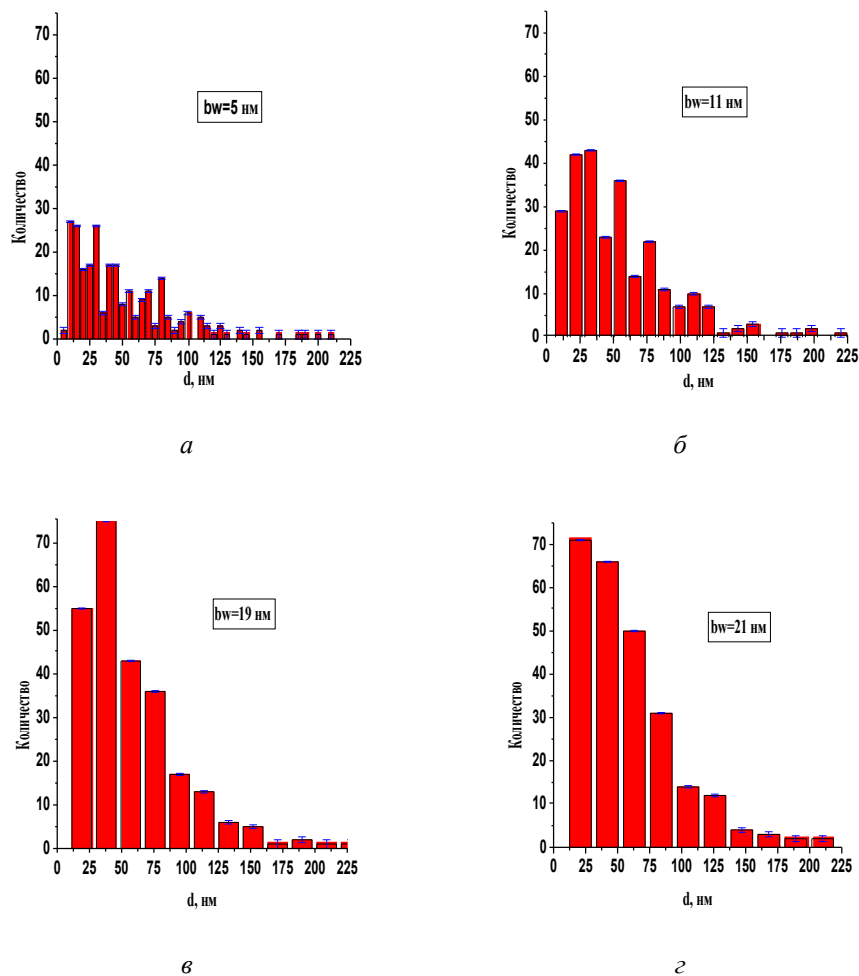


Рис. 1. Изменение вида гистограмм с ростом ширины бина

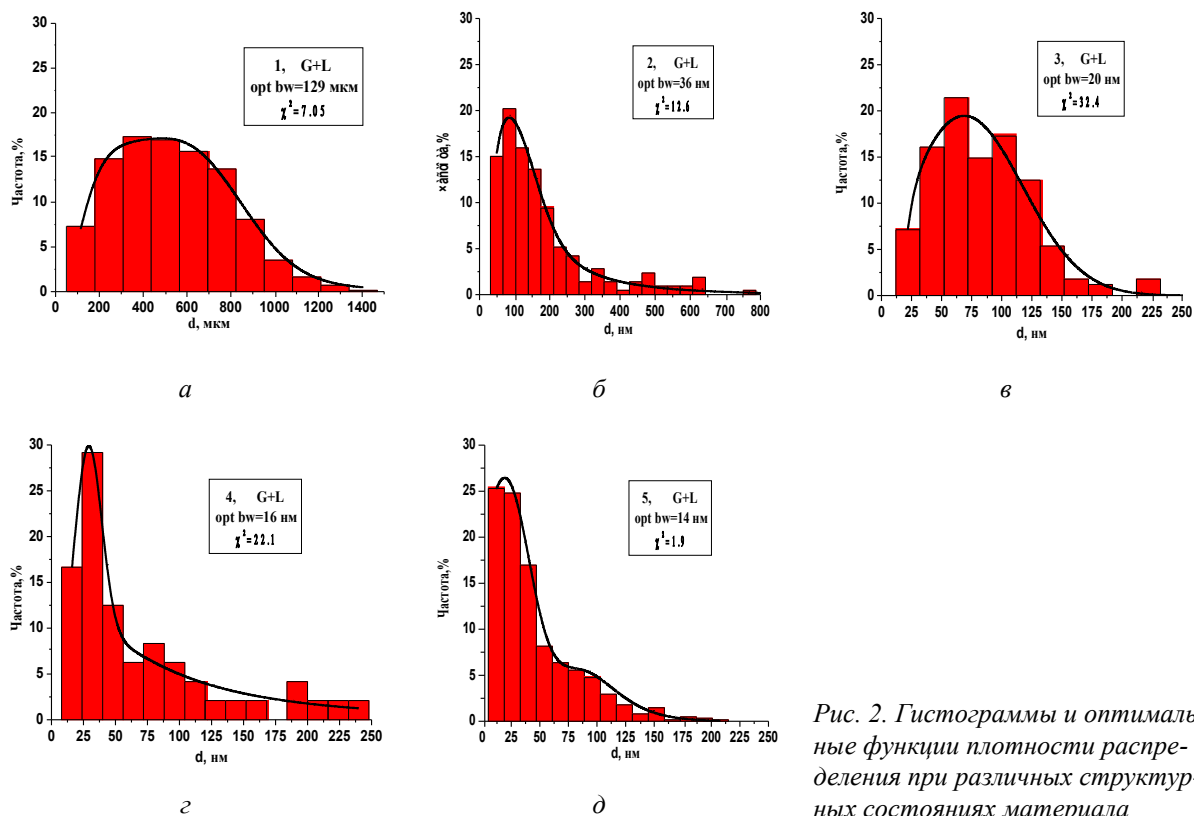


Рис. 2. Гистограммы и оптимальные функции плотности распределения при различных структурных состояниях материала

Таблица 2

## Статистические параметры, полученные с использованием SPSS-12

образца/Номер	Минимум, нм	Максимум, нм	Среднее, нм	Медиана, нм	Мода, нм	Средне-квадратичное отклонение, нм	Коэффициенты		
							вариации	асимметрии	эксцентриситет
1	$50 \cdot 10^3$	$1375 \cdot 10^3$	$535 \cdot 10^3$	$519 \cdot 10^3$	$525 \cdot 10^3$	$254,5 \cdot 10^3$	0,48	0,43	-0,25
2	31	1590	197	130	95	197,6	1,00	3,59	17,87
3	12	254	85	82	60	43,5	0,51	1,02	1,62
4	8	242	70	48	30	61,0	0,87	1,46	1,37
5	5	210	45	33	45	35,9	0,81	1,53	2,63

Таблица 3

## Параметры оптимальных подгоночных ФПР

образца/Номер	$\chi^2$	Подгоночные параметры					Коэффициенты		
		оптим. ширина бина, нм	$ A $	$ B $	среднее $m$ , нм	средне-квадратичное отклонение $\sigma$ , нм	вариации $k_v$	асимметрии $k_a$	эксцентриситет $k_e$
1	20,3 11,9 7,1	$129 \cdot 10^3$	52	52	$615 \cdot 10^3$	$309,6 \cdot 10^3$	0,50	0,54	-0,22
2	19,3 25,2 12,6	36	67	38	193	189,1	0,98	3,46	15,70
3	62,2 42,0 32,4	20	73	120	91	48,6	0,53	0,80	0,25
4	80,5 126,1 22,1	16	80	32	73	59,8	0,82	1,59	1,45
5	6,8 19,2 1,9	14	23	102	47	34,8	0,74	1,90	2,76

Вид распределения субзёрен в образце после 3-циклового РНД (см.рис. 2,в) значительно отличается от нециклированного (см. рис. 2,б). Уменьшение размаха выборки (образец №2 в сравнении с №3, табл. 2) от 1559 до 242 нм, коэффициента вариации размеров от 1,0 до 0,51, коэффициента асимметрии и эксцентриситета указывают, что распределение субзёрен после РНД сплава становится более однородным.

Термическая обработка Nb-44,7мас.%Ti-сплава приводит к формированию 2-фазного состояния. На рис. 2,г и д приведены распределения частиц  $\alpha$ -Ti-фазы и их параметры (см.табл.2) для 2-х деформационных маршрутов (образцы №4 и 5). Видно, что средний размер  $\alpha$ -Ti фазы после РНД составляет ~ 45 нм, а без РНД ~ 70 нм. Коэффициенты вариации соответственно 0,87 и 0,81. Отличия коэффициентов вариации, асимметрии и эксцентриситета размеров частиц  $\alpha$ -Ti-фазы без/с РНД не такие значительные, как для субзёренной структуры.

Сопоставление результатов (см. табл. 3) показывает, что оптимальной функцией подгонки данных по всем образцам является функция из комбинированного (3) семейства распределений, так как минимальное  $\chi^2$  (третьи значения во 2-м столбце) достигается на семействе комбинированных функций. Па-

раметры  $A$ ,  $B$ ,  $m$ ,  $\sigma$ ,  $k_v$ ,  $k_a$ , и  $k_e$  приведены только для случая наилучшей функции подгонки.

Для исходного литого образца слагаемые логнормального и нормального распределений входят в найденную оптимальную ФПР с приблизительно равными весами (см. столбцы для  $|A|$  и  $|B|$ ). В образцах №2 и 4, полученных без РНД, для ФПР субзёрен и частиц  $\alpha$ -Ti-фазы логнормальная компонента в оптимальном распределении даёт больший вклад: для образцов №3 и 5 после РНД, напротив, превалирует компонента нормального распределения.

Как видно из табл. 3, в процессе деформации возрастает однородность субзёренной структуры и выпадений  $\alpha$ -Ti-фазы: уменьшаются и среднеквадратические отклонения, и средние значения размеров. Интенсивная пластическая деформация с применением РНД ещё более усиливает однородность структуры.

При этом, что касается коэффициентов вариации ( $k_v$ ) линейных размеров, то хотя и происходит уменьшение среднеквадратического отклонения, но во всех случаях оно сопровождается таким же или ещё более заметным уменьшением средних размеров микроструктуры. Это и обуславливает увеличе-

ние  $k_v$  для выборок №2-5. Относительно  $\alpha$ -фазы видно, что по сравнению с исходным образцом коэффициенты вариации возросли в  $\sim 1,5$  раза, причём после РНД этот коэффициент имеет меньшее значение.

Подобный характер имеет изменение коэффициентов асимметрии.

Из сопоставления результатов двух вариантов обработок данных (см. табл. 2 и 3) видно, что для исходного образца  $m$  и  $\sigma$  отличаются более чем на 20 %. Для образца №2 –  $k_\sigma$  на  $\sim 12\%$ , образца №3 –  $\sigma$ ,  $k_\alpha$ ,  $k_\sigma$  – более 10 %, образца №5 –  $k_\alpha$  отличается на 25 %. Отличия по всем остальным параметрам менее значимы.

Таким образом, проведенный анализ статистических параметров подтверждает преимущество использования многоциклового термомеханической обработки ниобий-титанового сплава.

### ВЫВОДЫ

Для различных структурных состояний ниобий-титанового сплава (после плавки, деформационных обработок, после старения) построены гистограммы частот размеров зёрен и субзёрен  $\beta$ -фазы, а также для частиц  $\alpha$ -Ti-фазы.

Методом наименьших квадратов определена оптимальная функция распределения размеров микроструктуры для исследуемых состояний. Показано, что она является комбинированной и состоит из двух семейств – нормального и логнормального распределений.

Найдено, что для сплава с многоциклового обработкой слитка в комбинированной функции превалирует нормальная составляющая. Анализ статистических параметров, вычисленных с помощью найденной оптимальной функции распределения, указывает на высокую степень однородности микроструктуры разноматричного деформированного сплава.

Авторы выражают искреннюю благодарность М.А. Хажмурадову за ряд замечаний, а также Г.Ю. Рудычевой за помощь в металлографических исследованиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Фонер, Б. Шварц. *Металловедение и технология сверхпроводящих материалов*. М.: “Металлургия”, 1987.
2. В. Буккель. *Сверхпроводимость*. М.: “Мир”, 1975.
3. Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. М.: “Логос”, 2000.
4. O.V. Chernyi, G.E. Storozhilov, G.F. Tikhinskij et al. Production of Nb-Ti superconductors of a high critical current density // *Cryogenics*. 1992, v. 32, ICMC Supplement, p. 601-604.
5. Патент Украины № 42487А от 15.10.2001. *Способ изготовления ниобий-титанового сверхпроводника* / О.В. Чёрный, Я.Д. Стародубов, О.И. Волчэк, Г.Е. Сторожиллов.
6. С.А. Салтыков. *Стереометрическая металлография*. М.: “Металлургия”, 1970.
7. Г. Тамман. *Металловедение*. ОНТИ, 1935.
8. О.В. Чёрный. О разработках Nb-Ti сверхпроводников с высоким значением  $J_c$ , проводимых в ННЦ ХФТИ // *Вопросы атомной науки и техники. Серия ФРП и РМ*. 1999, в.1(9), с.10-18.
9. O.V. Chernyi, N.F. Andrievskaya, V.O. Ilicheva et al. The Microstructure and Critical Current Density of Nb-48 wt.%Ti Superconductor With Very High Alpha-Ti Precipitate Volume and Very High Critical Current // *Advances in Cryogenic Engineering*. 2002, v. 48B, p. 883-890.

## ВИВЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ РОЗМІРІВ СТРУКТУРИ ПІСЛЯ ТЕРМОМЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ НІОБІЙ-ТИТАНОВОГО СПЛАВУ

*Г.Є. Сторожиллов, І.М. Шаповал, О.В. Чорний, Н.Ф. Андриєвська*

Проведено вивчення розподілу лінійних розмірів структури Nb-44,7 мас.%Ti- сплаву після виплавлення злитків, після подальшої теплої інтенсивної обробки тиском і деформаційного старіння. Виходячи зі статистичного аналізу даних, знайдена оптимальна функція розподілу розмірів  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз, що складається з двох складників – логнормального та нормального розподілів. Проведено порівняння параметрів розподілу з метою оцінювання ступеня однорідності мікроструктури.

## STUDY OF STRUCTURE SIZE DISTRIBUTION AFTER THERMOMECHANICAL TREATMENT OF NIOBIUM-TITANIUM ALLOY

*G.E. Storozhilov, I.M. Shapoval, O.V. Chernyi, N.F. Andrievskaya*

Linear size distribution of Nb-44.7wt.%Ti alloy structure was studied after ingot melting, warm treatment by pressing and deformation ageing. On the base of statistical analysis of data designed was the optimal distribution function of sizes of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases, consisting from two components – lognormal and normal distribution function. The distribution parameters were compared to estimate the degree of the microstructure homogeneity.