

Кинетика старения сплава Cu–Be с различной концентрацией бериллия во внешнем постоянном магнитном поле

© Ю.В. Осинская¹, С.С. Петров¹, А.В. Покоев¹, А.К. Раджабов², В.В. Рунов²

¹ Самарский государственный университет,
Самара, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: pokoev@ssu.samara.ru

(Поступила в Редакцию 14 декабря 2010 г.)

Получены данные по микротвердости и малоугловому рассеянию нейтронов образцами из специально выплавленных медно-бериллиевых сплавов (концентрация Be 0.5, 1.0 и 1.6 wt.%, остальное — Cu), состаренных при температуре ~ 580 К в постоянном магнитном поле ~ 5.3 и 7.0 кОе и при его отсутствии. Установлено, что магнитное поле существенно влияет на кинетику фазообразования при старении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 07-02-00209) и АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ (проект № 2.1.1/841).

1. Введение

В ранее выполненных работах [1–3] был обнаружен эффект влияния магнитного поля (МП) на процессы старения в техническом сплаве бериллиевой бронзы БрБ-2. Эффект заключается в том, что при старении в присутствии постоянного МП значительно увеличивается микротвердость данного сплава (до 30%), а также наблюдается изменение трансмиссии нейтронов при включении-выключении МП. В данном сплаве содержится значительное количество примесей магнитных элементов (так, например, содержание Ni ~ 0.3 wt.%), и это может влиять на процесс фазообразования при старении бериллиевой бронзы БрБ-2 в МП. С целью выяснения механизмов магнитопластического эффекта (МПЭ) в бериллиевой бронзе БрБ-2 была исследована кинетика фазообразования стареющих специально выплавленных бинарных сплавов Cu–Be с различной концентрацией бериллия и суммарным содержанием примесей магнитных элементов не более 0.035 wt.%.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на образцах сплава Cu–Be с концентрацией бериллия 0.5, 1.0 и 1.6 wt.% (далее сплавы 1–3 соответственно). Закалка осуществлялась следующим образом: все образцы одновременно выдерживались в атмосфере воздуха при температуре 1100 К в течение 20 min, затем охлаждались быстрым погружением в воду при температуре 300 К. Режимы термообработки выбирались на основе литературных данных [4] и ранее проведенных экспериментов на бериллиевой бронзе БрБ-2 [1,2]: температура старения ~ 580 К, время старения от 0.17 до 85 h в МП напряженностью 5.3 и 7.0 кОе и без него в вакуумной камере при давлении остаточных паров 10^{-3} Pa.

Исследования проводились методами микротвердости и малоуглового рассеяния нейтронов *in situ* при старении сплавов в МП и без него.

Одной из широко распространенных характеристик при испытании металлов и сплавов является микротвердость, которая отражает прежде всего пластичность в локальной области материала. В общем случае микротвердость зависит от структуры, состава материала и подвижности дислокаций при микроиндентировании, что и определило использование микротвердости в настоящей работе. Для ее измерения из кованых прутков вырезались образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 10 mm. Микротвердость измерялась с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 100 g, время нагрузки 7 s. Каждое ее значение получалось усредненным по десяти измерениям. Относительная ошибка среднего значения микротвердости составила от 1 до 6%.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов в процессе искусственного старения сплава Cu–Be выполнялись на установке ВЕКТОР (реактор ВВР-М, ПИЯФ им. Б.П. Константинова РАН, Гатчина) на длине волны $\lambda = 9.2$ Å ($\Delta\lambda/\lambda = 0.25$). Установка, оборудованная двадцатисчетчиковым (^3He) детектором и многоканальным анализатором, работает в щелевой геометрии в диапазоне векторов рассеяния $1.5 \cdot 10^{-3} < q < 3 \cdot 10^{-2}$ Å $^{-1}$ ($\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, где \mathbf{k}, \mathbf{k}' — волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов соответственно). Образцы для нейтронных экспериментов имели форму параллелепипеда размером $2.5 \times 10 \times 30$ mm. В данных измерениях рассеяние нейтронов регистрировалось в диапазоне переданных импульсов $0.005 < q < 0.03$ Å $^{-1}$. Трансмиссия нейтронов регистрировалась центральным счетчиком ($q \approx 0$) с телесным углом $\Omega_0 \approx 7 \cdot 10^{-7}$ rad и импульсным разрешением $0 < q < 0.002$ Å $^{-1}$.

Искусственное старение (отжиг) образцов проводилось в нагревателе, который одновременно служил ра-

бочей камерой для измерения малоуглового рассеяния нейтронов на исследуемых образцах. Для отжига в МП и измерения рассеяния нейтронов *in situ* образцы поочередно помещались в нагреватель, который сначала вакуумировался, затем заполнялся проточным гелием в качестве теплообменного газа и помещался в однородное МП между полюсами магнита. Температура нагревателя регулировалась температурным контроллером с долговременной стабильностью на уровне 0.1 К. Режим нагрева был одинаков для всех образцов.

Время измерения одного спектра рассеяния нейтронов во всем угловом диапазоне детектора составляло 10 min. Такая методика измерений позволяла отслеживать динамику изменения нейтронного рассеяния в процессе старения образцов и его реакцию на включение МП.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Среднее значение микротвердости закаленных образцов сплавов 1–3 составило 820, 900 и 1420 МПа соответственно (рис. 1, *a–c*). В процессе старения сплава 1 его микротвердость увеличивается со временем старения и достигает при 0.17 h значения 1130 МПа. Дальнейшее увеличение времени старения приводит к сравнительно быстрому перестариванию сплава (по отношению к сплавам с большей концентрацией бериллия) вследствие минимального исходного содержания бериллия и к уменьшению микротвердости. В процессе старения сплава 2 его микротвердость увеличивается незначительно и достигает при 0.17 h значения 1030 МПа. Дальнейшее увеличение времени старения до 2 h приводит к росту микротвердости за счет процессов фазового старения и изменений тонкой структуры сплава. Анализируя зависимость микротвердости от длительности старения для сплава 3, можно отметить резкое увеличение микротвердости до значения 2650 МПа при времени старения 0.17 h; дальнейшее увеличение времени старения приводит к появлению максимума микротвердости, который составляет 2940 МПа при времени 1 h. Далее микротвердость существенно не изменяется вследствие стабилизации структуры этого сплава.

Таким образом, как видно из рис. 1, *a–c*, исходная концентрация бериллия в сплаве существенным образом влияет на уровень значений микротвердости. При увеличении содержания бериллия в сплаве от 0.5 до 1.6 wt.% значение микротвердости возрастает примерно в 3 раза. Вероятно, это связано с большим количеством объема новой фазы и дефектов структуры, образовавшихся при старении.

Анализ результатов измерений микротвердости для сплавов 1 и 2 показывает, что наложение МП в процессе старения рассмотренных сплавов приводит к уменьшению микротвердости, т. е. в отличие от результатов работы [1] наблюдается положительный МПЭ. Для сплава 3 МП оказывает заметное влияние на микротвердость

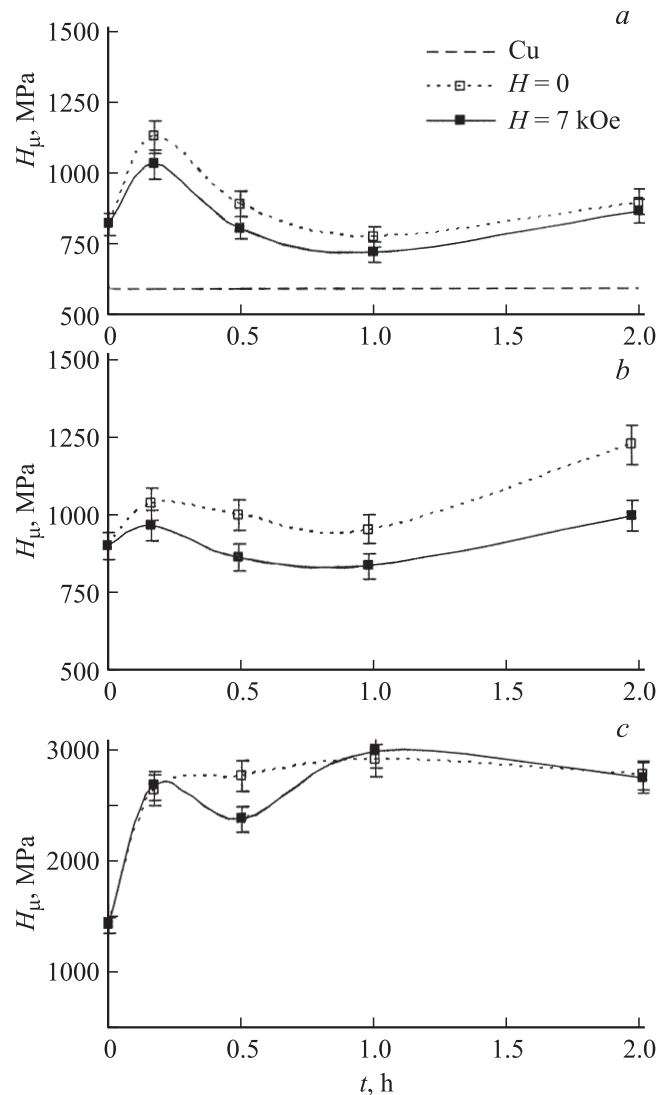


Рис. 1. Временные зависимости микротвердости H_{μ} сплавов Cu–0.5 wt.% Be (*a*), Cu–1.0 wt.% Be (*b*), Cu–1.6 wt.% Be (*c*).

по сравнению со случаем отсутствия МП только на начальном этапе отжига при времени старения 0.5 h.

Рассмотрим данные по малоугловому рассеянию (МУР) нейтронов. Из полученных результатов следует существенное различие МУР образцов в зависимости от концентрации бериллия. С увеличением концентрации бериллия наблюдается рост МУР вследствие большого количества образовавшейся фазы и более значительных изменений структуры сплава. Анализ МУР подтверждает, что основные структурно-фазовые изменения в образце происходят в первые часы старения. Как и в случае бериллиевой бронзы БрБ-2, установлено, что МП не оказывает заметного влияния на МУР.

Наряду с МУР нейтронов в работе измерялась трансмиссия нейтронов. Под трансмиссией понимают интенсивность прямого пучка нейтронов, прошедшего через образец без рассеяния, измеряемую центральным детектором. Измеряя трансмиссию, можно получать инфор-

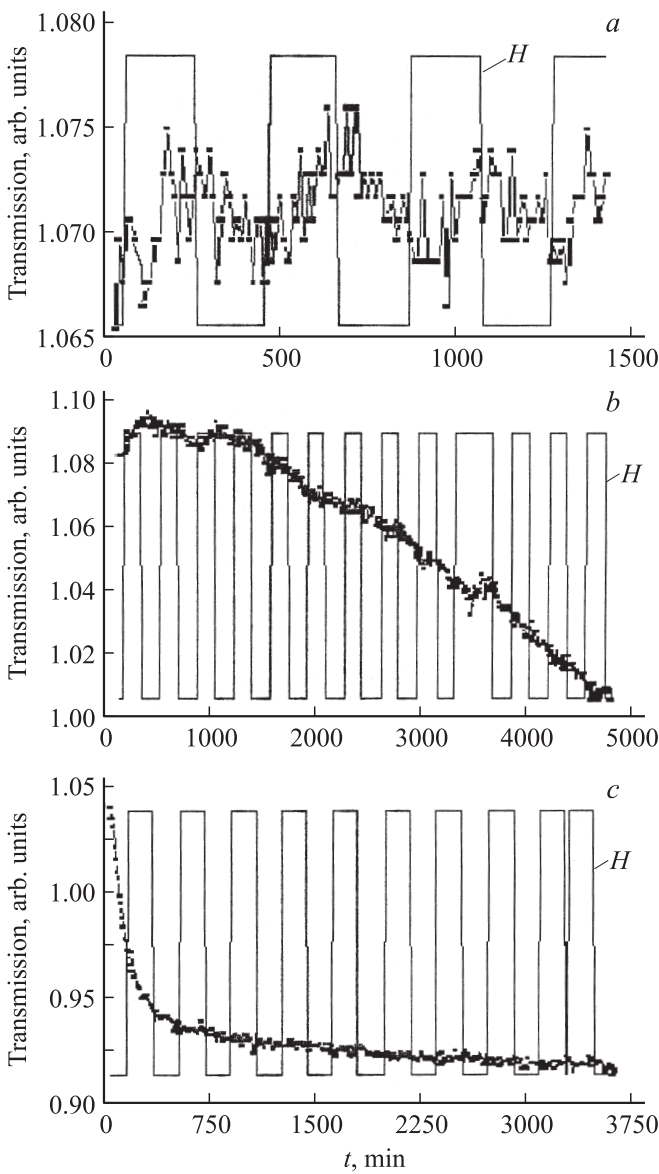


Рис. 2. Временные зависимости трансмиссии нейтронов образцов Cu–0.5 wt.% Be (*a*), Cu–1.0 wt.% Be (*b*), Cu–1.6 wt.% Be (*c*) при модуляции внешнего магнитного поля $H = 5.25$ kOe в процессе отжига при температуре $T = 584$ K.

мацию о рассеянии нейтронов на разных по масштабу фазах, образуемых в процессе искусственного отжига, включая фазовые образования, соизмеримые по размеру с длиной волны нейтронов, и, как показано в [3], анализировать влияние МП на процессы фазообразования.

Результаты измерений представлены на рис. 2, *a–c*. Видно, что трансмиссия нейтронов на начальных стадиях экспериментов резко падает, что связано с выводом рассеянных нейтронов из падающего пучка первыми образовавшимися наноразмерными кластерами фазовых выделений. С ростом исходной концентрации бериллия в образцах изменение трансмиссии нейтронов во времени существенно различается, и это отражает различия в характере роста и эволюции образующихся фаз.

Интересным результатом измерений трансмиссии нейтронов исследованных сплавов является обнаруженная реакция трансмиссии на моменты включения и выключения МП. Как видно из рис. 2, *a–c*, включение МП приводит к увеличению трансмиссии, что свидетельствует об уменьшении доли наноразмерных кластеров масштаба длины волны нейтронов и увеличении доли крупномасштабных кластеров и фаз с существенно большим размером (до ~ 1000 Å) [3].

На рис. 3, *a–c* представлены количественные данные расчетов изменений тангенса угла наклона (далее наклона) временной кривой трансмиссии при включении и выключении МП. Для сплава 1 в отсутствие внешнего МП наблюдается уменьшение трансмиссии со временем старения, т.е. знак наклона этой зависимости отрицательный. При включении МП трансмиссия начинает возрастать, и наклон становится положительным. Такая зависимость трансмиссии устойчиво наблюдается во

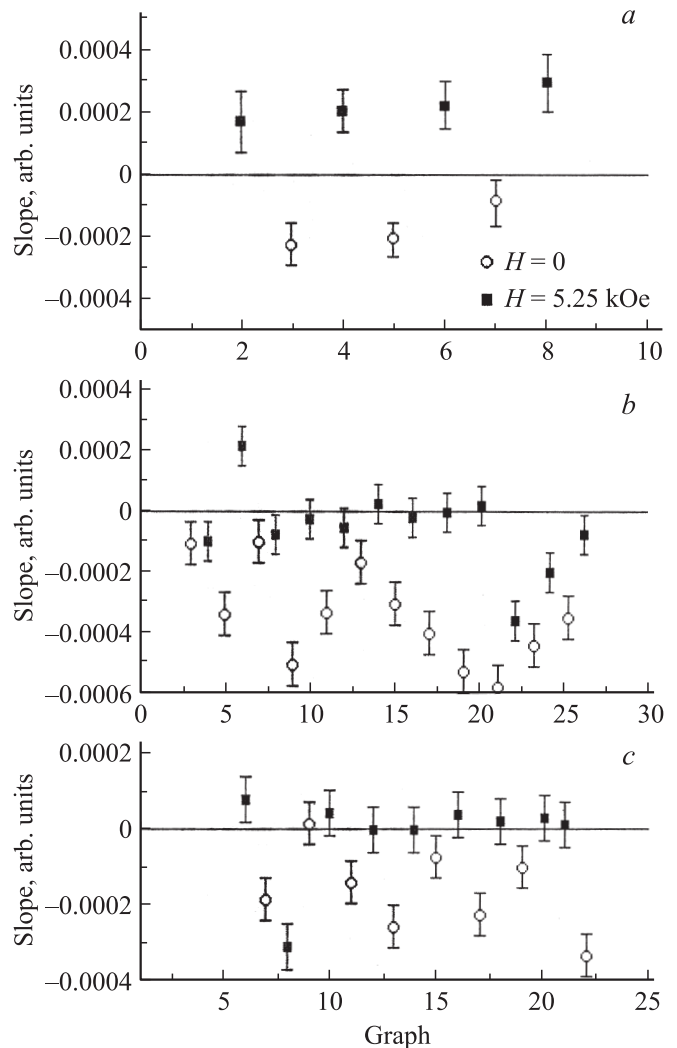


Рис. 3. Временные зависимости наклонов трансмиссии с модуляцией поля (graph — последовательность трехчасовых измерений в магнитном поле и без поля для сплавов) Cu–0.5 wt.% Be (*a*), Cu–1.0 wt.% Be (*b*), Cu–1.6 wt.% Be (*c*).

всем временном интервале эксперимента. Для сплавов 2 и 3 имеет место такая же модуляция трансмиссии МП (рис. 3, *b, c*), что позволяет сделать вывод об этом явлении как об общей закономерности поведения трансмиссии в моменты включения и выключения МП.

Согласно [2], трансмиссия нейтронного пучка может быть записана как $T_{tr} = I(T, t)/I_0 = \exp(-\Sigma\sigma_i n_i d)$, где $\Sigma\sigma_i n_i(T, t)$ — интегральное сечение рассеяния, т.е. сумма сечений всех рассеивающих центров с соответствующей концентрацией n_i , выводящих нейтроны из прямого пучка, d — толщина образца. В рассматриваемом случае можно предположить, что интегральное сечение рассеяния можно записать как рассеяние на трех характерных масштабах: $\Sigma\sigma_i n_i = \sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2$, где σ_0 — виртуальное сечение рассеяния в пределах расходимости падающего пучка Ω_0 , реализуемое для определенности на микронных масштабах неоднородностей; $\sigma_1(q, T, t)$ — сечение рассеяния на масштабах $50 < R_0 < 160 \text{ \AA}$, определяющее рост интенсивности рассеяния в зависимости от температуры и времени („истинное“ МУР); $\sigma_2(q, T, t)$ — сечение рассеяния в диапазоне $0 < \Omega \leq 4\pi$ на масштабах $R \approx \lambda$, регистрируемое только по изменению трансмиссии нейтронов. Следовательно, резкое изменение трансмиссии может быть связано с рассеивающими центрами двух масштабов: $R \geq 1000 \text{ \AA}$ и $R \approx \lambda \approx 10 \text{ \AA}$. Поскольку время одного измерения равно 10 min, вероятнее всего, изменение трансмиссии обусловлено именно более мелкими рассеивающими центрами. В таком случае МП должно приводить к снижению концентрации неоднородностей наноразмерного масштаба $R \approx \lambda$, уменьшающих сечение рассеяния σ_2 и увеличивающих σ_0 за счет возвращения части нейтронов в прямой пучок и роста более крупных образований. Эти изменения, по-видимому, мало сказываются на сечении $\sigma_1(q, T, t)$, т.е. на увеличении образований масштаба $50 < R_0 < 160 \text{ \AA}$, поскольку площади поверхности этих образований, определяющие вероятность процесса роста, различаются на несколько порядков.

Можно предложить два возможных механизма, описывающих данные эксперимента. В первом случае, предположив, что дислокации обладают собственным магнитным моментом [5], можно сделать вывод, что включение МП должно приводить их в движение. При движении дислокации могут закреплять на себе небольшие кластеры зарождающейся новой фазы размером порядка $\sim 10 \text{ \AA}$, состоящие в основном из примесных атомов и их комплексов, и увлекать их за собой [6]. Этот процесс происходит до тех пор, пока кластеры не достигнут другого подобного образования и не закрепятся на нем, тем самым увеличив размеры растущей фазы.

Обнаруженная независимость МУР от внешнего МП обусловлена слабой зависимостью увеличения размеров крупных рассеивающих центров от присоединения к ним небольших зародышей новой фазы, в то время как уменьшение концентрации последних приводит к ощутимому увеличению трансмиссии.

Во втором случае предположим, что образование новых фаз происходит путем флукуационного зарождения и последующего роста дискретных областей новых

фаз радиуса R . Как известно из феноменологической теории диффузионного распада [7], изменение свободной энергии системы определяется тремя слагаемыми, связанными с изменением объемной, поверхностной и упругой энергии: $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_\varepsilon$. При наложении МП в процессе старения сплава растущая фаза может приобретать суперпарамагнитные свойства, что наблюдалось, например, в работе [8] для бериллиевой бронзы БрБ-2. В этом случае в выражение для свободной энергии системы кроме объемной, поверхностной и упругой составляющих будет входить и составляющая, отвечающая за магнитное взаимодействие намагниченности фазы с МП; тогда $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_m$. В этом случае радиус критического зародыша новой фазы, который находится с помощью стандартной процедуры минимизации свободной энергии по радиусу фазы, будет равен

$$R_k = \frac{2\gamma_s}{IB + g_v - \varepsilon_v},$$

где γ_s — поверхностная энергия, g_v — удельное изменение термодинамического потенциала фазы выделения относительно матрицы, ε_v — удельная упругая энергия, I — намагниченность новой фазы, B — индукция магнитного поля, а энергия образования критического зародыша

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3(IB + g_v - \varepsilon_v)}.$$

Таким образом, в рассматриваемом случае включение внешнего МП уменьшает размер критического зародыша и энергию его образования.

При фиксированной температуре старения МП стимулирует рост новых зародышей. При этом фазы, образовавшиеся при старении без поля, становятся энергетически невыгодными для дальнейшего роста ввиду их другого структурно-энергетического состояния и распадаются. Это подтверждается экспериментально, так как наложение МП приводит к увеличению трансмиссии в моменты включения поля, а это свидетельствует об уменьшении концентрации наноразмерных кластеров размером $\sim 10 \text{ \AA}$.

4. Заключение

Полученные данные показывают существенную зависимость микротвердости, малоуглового рассеяния и трансмиссии нейтронов от концентрации бериллия в рассмотренных сплавах, что связано со сложной кинетикой роста новой фазы. Кроме того, обнаружено влияние МП на кинетику старения медно-бериллиевых сплавов, что проявляется в изменениях наклона кривой трансмиссии в моменты включения-выключения МП, а также в уменьшении микротвердости („положительный“ МПЭ). При этом установлено, что влияние МП прежде всего подтвержены наноразмерные кластеры новой фазы размером $\sim 10 \text{ \AA}$. Все временные зависимости МПЭ показывают, что влияние поля всегда более значительно

на начальных стадиях старения (10 min–0.5 h), с ростом времени эффекты затухают. Таким образом, начальные стадии процесса агломерации частиц очень важны, а элементарные спиновые процессы должны играть заметную роль.

Список литературы

- [1] Ю.В. Осинская, А.В. Покоев. Физика и химия обраб. материалов **3**, 12 (2003).
- [2] V.V. Runov, A.V. Pokoev, M.K. Runova, O.P. Smirnov. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 104 226 (2008).
- [3] Ю.В. Осинская, С.С. Петров, А.В. Покоев, В.В. Рунов. ФТТ **52**, 486 (2010).
- [4] Р.Л. Тофпенец. Разупрочняющие процессы в стареющих сплавах. Наука и техника, Минск (1979). 184 с.
- [5] М.И. Молоцкий. ФТТ **33**, 3112 (1991).
- [6] Б.В. Петухов. Кристаллография **54**, 85 (2009).
- [7] Г.С. Жданов, А.Г. Хунджуа. Лекции по физике твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1988). 231 с.
- [8] J.V. Osinskaya, A.V. Pokoev, N.S. Perov. Defect Diffus. Forum **249**, 111 (2006).