

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.822:543.429.23

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО  
ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СПЛАВА U–6Nb МЕТОДАМИ ЯМР

© 2020 г. В. В. Оглобличев<sup>а, \*</sup>, Ю. Н. Зуев<sup>б</sup>, С. В. Верховский<sup>а</sup>, С. В. Бондарчук<sup>б</sup>,  
А. Ю. Гермов<sup>а</sup>, И. Л. Святков<sup>б</sup>, З. Н. Волкова<sup>а</sup>, А. П. Геращенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики  
им. академика Е.И. Забабахина, ул. Васильева, 13, Челябинская область, Снежинск, 456770 Россия

\*e-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 18.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

Неоднородное магнитное состояние, возникающее при изотермическом старении быстро закаленного сплава U–6Nb (6.3 мас. % или 14 ат. % ниобия), впервые исследовано с использованием методов ядерного магнитного резонанса на ядре ниобия <sup>93</sup>Nb. В процессе фазового превращения при изотермическом отжиге  $T_{ан} = 500^{\circ}\text{C}$  в объеме сплава происходит рост доли атомов ниобия в областях с величиной магнитной восприимчивости, соответствующей сплавам  $U_{1-x}Nb_x$  ( $x > 0.14$ ). Показано, что процесс изотермического превращения, сопровождаемый формированием обогащенных ниобием структурных выделений, полностью завершается по истечении 60 часов.

**Ключевые слова:** уран-ниобиевый сплав, U–Nb, <sup>93</sup>Nb ЯМР, изотермическое фазовое превращение

**DOI:** 10.31857/S0015323020070074

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение механизмов, ответственных за фазовую стабильность, является одной из актуальных задач в области физического материаловедения и предметом интенсивных исследований на протяжении последних десятилетий. Одной из таких систем является сплав U–Nb [1–13].

Структурное состояние сплава вблизи поверхности образца отлично фиксируется методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции [3–5, 10, 11]. Однако экстраполяция структурных результатов, полученных на глубине  $\sim 1$  мкм, на массивные образцы является проблематичной, принимая во внимание склонность сплавов к поверхностному окислению и механическим повреждениям. Эта проблема успешно решается материаловедческим центре Los Alamos Neutron Science Center (LANSCE), где в последнее десятилетие введены в эксплуатацию два нейтронных дифрактометра SMARTS и HIPPO [2, 12, 13]. Благодаря большой длине свободного пробега нейтронов эти инструменты позволяют выполнять фазовый анализ в объеме массивных образцов сплава, фиксировать структурные изменения в процессе старения или внешнего нагружения. Результаты нейтронных исследований, дополненные структурными данными оптической и электронной микроскопии, а также данными измерений теплоемко-

сти, удельного электрического сопротивления и дилатометрии образуют надежный фундамент для прогнозирования коррозионной стойкости, стабильности механических свойств материалов и изделий на основе сплавов U–Nb.

Среди локальных методов исследования важное место занимает метод ЯМР, возможности которого при анализе неоднородного электронного и структурного состояния материалов с сильно коррелированными электронами были ранее многократно и успешно продемонстрированы [14–16]. Основная цель данной работы – выяснить перспективы локальных методов ЯМР при анализе неоднородного магнитного состояния и фазового состава в объеме массивных образцов сплава U–Nb. Для достижения поставленной цели был выбран эвтектический сплав U–6Nb (6.3 мас. %, или 14 ат. % ниобия), в котором сохраняются только две равновесные фазы: высокотемпературная  $\gamma$ -фаза с ОЦК-решеткой и низкотемпературная орторомбическая  $\alpha$ -фаза [1, 4, 5]. При закалке  $\gamma$ -фаза обычно превращается сначала в упорядоченную тетрагональную  $\gamma^0$ -фазу, а затем – в метастабильный  $\alpha'$ -мартенсит с моноклинной решеткой. Концентрационная зависимость температур фазовых превращений при охлаждении в сплавах урана с 10–18 ат. % ниобия обсуждаются в работах [1, 4, 7–9].

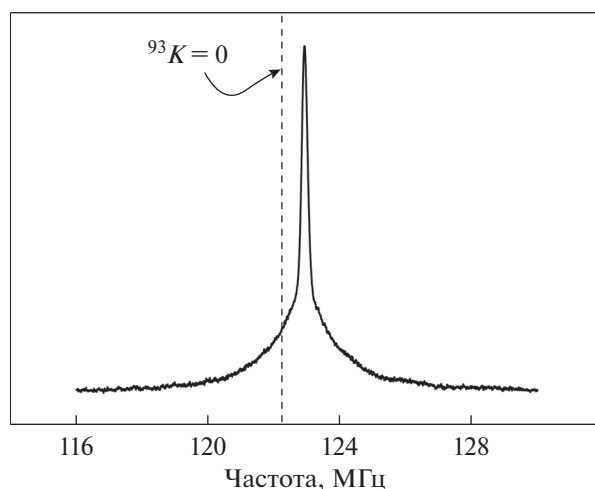


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в сплаве U–6Nb, закаленном с  $T_Q = 750^\circ\text{C}$ , измеренный при температуре 100 К.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы представляют собой пластины  $10 \times 6 \times 0.3$  мм. Исследование структуры и фазовых превращений в сплаве урана с 6.3 мас. % Nb проводили с использованием трансмиссионной электронной микроскопии [4, 5].

Первоначально для всех образцов был выполнен гомогенизирующий отжиг в вакууме ( $P \approx 10^{-4}$  мм рт. ст.) в течение 12 ч при  $T = 750^\circ\text{C}$ . Последующая быстрая закалка образцов в воду позволила фиксировать высокотемпературное структурное состояние сплава U–6Nb. В дальнейшем в данной статье это состояние твердого раствора закаленной высокотемпературной  $\gamma$ -фазы будет называться исходным или первоначальным состоянием. Затем образцы отжигали в вакууме  $P < 10^{-4}$  бар при  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$  в течение интервалов времени  $t_{\text{ан}} = 0; 4; 8; 16; 24; 48; 71$  и 100 часов. Для каждой длительности  $t_{\text{ан}}$  брали пластину сплава в первоначальном состоянии.

Измерения ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  проводили на импульсном спектрометре SXP 4100 (фирма “Bruker”) при  $T = 100$  К во внешнем магнитном поле  $H = 117.74$  кЭ, соответствующем частоте ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в немагнитном окружении  $^{93}\nu_0 = 122.21$  МГц. Измерение и стабилизацию температуры образца в рабочей камере криостата CF1200 (фирма “Oxford Instruments”) осуществляли температурным контроллером ITS 5 (фирма “Oxford Instruments”) с погрешностью меньше 0.5 К.

Спектры ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  были получены с использованием стандартной методики спинового эха  $p - t_{\text{del}} - 2p - t_{\text{del}} - \text{эхо}$  в режиме изменения частоты облучения образца. Длительность первого импульса выбирали  $p = 1$  мкс, мощность радиоча-

стотного усилителя составляла 300 Вт. При записи спектров применяли суммирование массива фурье-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом  $\Delta\nu = 100$  кГц. Полученные спектры ЯМР несут информацию о распределении атомов резонансного ядра (зонда) с различной локальной симметрией зарядового окружения и изменении этого распределения в зависимости от условий отжига закаленного состояния сплава. Измерение спектров проводили при задержках между импульсами, формирующих сигнал эха,  $t_{\text{del}} = 15$  мкс и  $t_{\text{del}} = 150$  мкс.

Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  измеряли при изменении задержки между импульсами  $t_{\text{del}}$  в последовательности спинового эха  $t_{\text{del}} = 30 - 500$  мкс и обрабатывали экспоненциальной зависимостью  $M(2t_{\text{del}}) = M_0 \exp(-2t_{\text{del}}/T_2)$ . Время повторения всех экспериментов составляло 10 мс.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен характерный спектр ЯМР на ядре ниобия  $^{93}\text{Nb}$  (гиромагнитное отношение  $^{93}\gamma/2\pi = 10.406$  МГц/кЭ, спин  $I = 9/2$ , квадрупольный момент  $eQ = 0.28 \times 10^{-24}$  см<sup>2</sup>) в исходном состоянии сплава U–6Nb, записанный при температуре 100 К. Спектр состоит из одиночной узкой центральной линии (перехода  $m_1 = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ ), расположенной на более широком пьедестале неразрешенных сателлитных линий ( $m_1 = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $m_1 = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ,  $m_1 = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$  и др.). Подобный спектр характерен для порошка несовершенных кубических кристаллов [17–20], в которых имеют место локальные искажения кубической симметрии зарядового окружения резонансного ядра Nb, обладающего электрическим квадрупольным моментом  $eQ$ .

В работах [21–24], было убедительно показано, что сдвиг линии ЯМР на немагнитном ионе обусловлен, главным образом, локальными магнитными полями, создаваемыми электронами окружающих атомов актинида. В нашем случае сдвиг линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в сплавах U–Nb обусловлен локальными магнитными полями, создаваемыми на ядре ниобия электронами урана.

На рис. 2 представлены спектры ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в закаленных образцах с различным временем изотермического отжига  $t_{\text{ан}}$  при  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$ . Из рисунка видно, что по мере увеличения длительности отжига в спектре возникает и монотонно растет интенсивность спектральных компонент в области частот, близких к нулевому сдвигу  $^{93}K = 0$ . Отметим также, что в спектрах, регистрируемых с задержкой времени  $t_{\text{del}} = 150$  мкс между двумя радиочастотными импульсами в последовательности спинового эха, монотонный рост выглядит более рельефно.

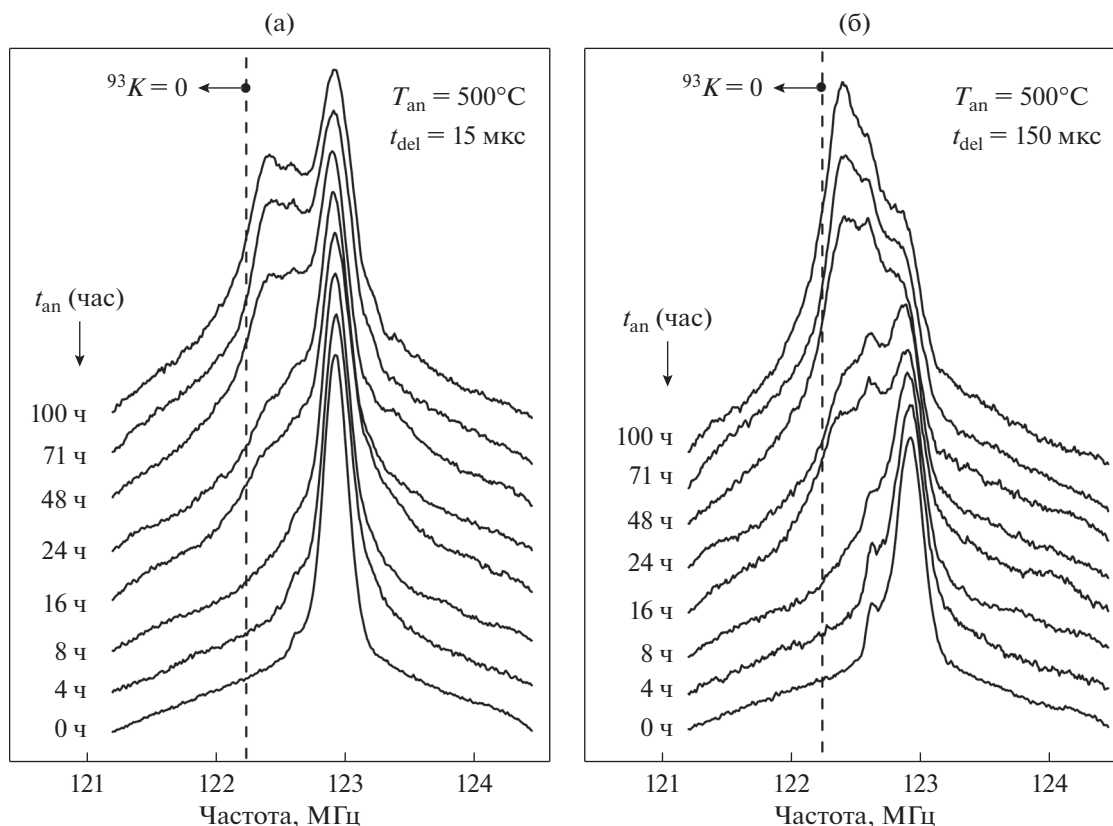


Рис. 2. Эволюция спектров ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в образце U–6Nb в зависимости от длительности отжига  $t_{\text{ан}}$  при  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$ . Регистрацию спектров проводили с задержками времени  $t_{\text{дел}} = 15$  (а) и  $150$  мкс (б) между двумя радиочастотными импульсами в последовательности спинового эха при температуре  $100\text{ K}$ .

На рис. 3 представлена зависимость затухания спинового эха от задержки между двумя радиочастотными импульсами  $t_{\text{дел}}$ . При  $t_{\text{ан}} = 0$  ч данные по затуханию спинового эха хорошо экстраполируются одной экспоненциальной зависимостью  $M(2t_{\text{дел}}) = M_0 \exp(-2t_{\text{дел}}/T_2)$  с временем скорости спин-спиновой релаксации  $T_2 = 76$  мкс. В данных по затуханию спинового эха при  $t_{\text{ан}} = 48$  ч появляется второе слагаемое в экспоненциальной зависимости с  $T_2 = 320$  мкс. Различие условий формирования сигнала ЯМР свидетельствует о появлении атомов ниобия, чье зарядовое и магнитное окружение отличается от исходного состояния.

Форма и положение линии центрального перехода дает сведения о магнитной микронеоднородности сплава, возникающей в объеме образца в результате изотермического фазового превращения. Как следует из опубликованных данных о магнитной восприимчивости сплавов U–Nb [25, 26], с ростом концентрации ниобия происходит монотонное уменьшение магнитной восприимчивости, величина которой определяется, в основном, вкладом ионов урана. Таким образом, можно полагать, что магнитная восприимчивость микрообластей, возникающих в процессе изотермиче-

ского фазового превращения в сплаве U–6Nb, зависит от концентрации ниобия в этих областях. Магнитная восприимчивость для областей, обогащенных ниобием, меньше, а для областей,

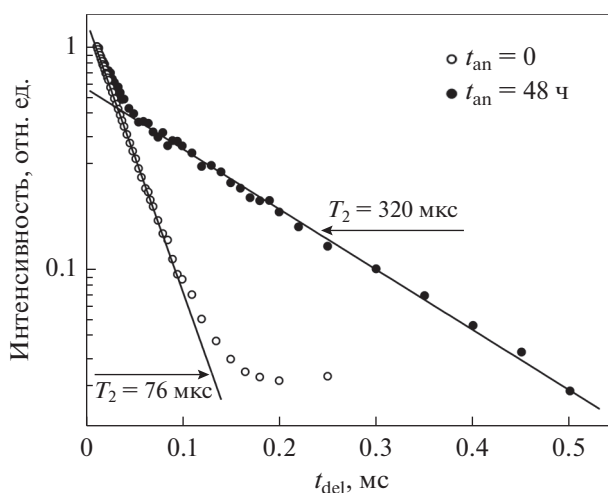
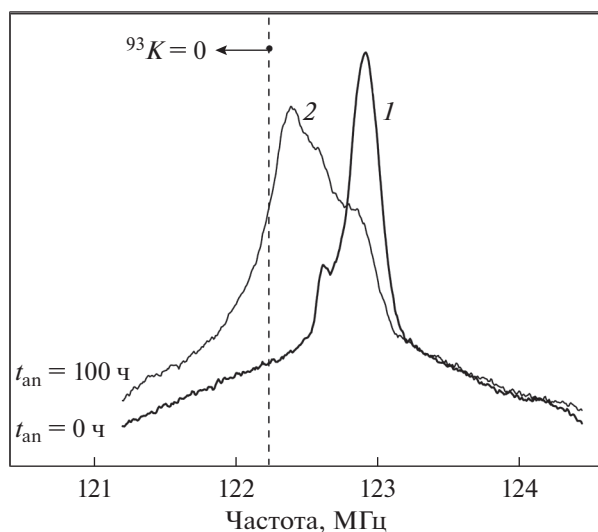


Рис. 3. Интенсивность сигнала спинового эха  $^{93}\text{Nb}$  в зависимости от времени задержки между импульсами  $t_{\text{дел}}$  в образце U–6Nb ( $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{ан}} = 48$  ч).



**Рис. 4.** Спектры ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в образце U–6Nb в зависимости от длительности отжига  $t_{\text{ан}} = 0$  ч и  $t_{\text{ан}} = 100$  ч при  $T_{\text{ан}} \approx 500^\circ\text{C}$ . Цифрами обозначены линии ЯМР структурных выделений с различной атомной долей ниобия: линия 1 – исходное структурное состояние быстро закаленного сплава; линия 2 – структурные выделения, обогащенные ниобием ( $t_{\text{дел}} = 150$  мкс).

обедненных ниобием, больше по сравнению с первоначальным состоянием.

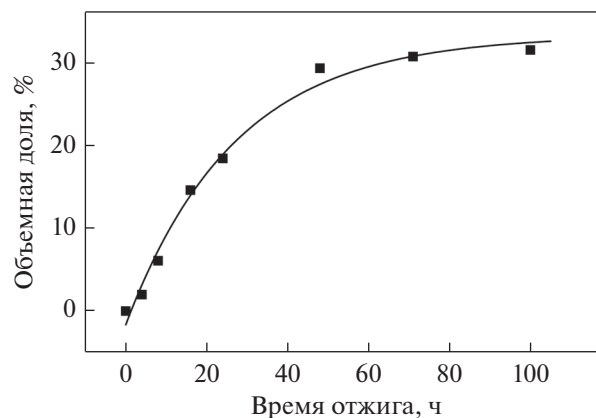
Сдвиг линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  изменяется пропорционально локальной магнитной восприимчивости сплава [16–20]. Неоднородное магнитное уширение центральной линии связано с микрообластями, в которых концентрация ниобия отличается от исходного твердого раствора:

- в обедненных ниобием микрообластях положение центральной линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  сдвигается в область более высоких частот относительно исходного состояния;

- в обогащенных ниобием микрообластях положение центральной линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  сдвигается в область более низких частот относительно исходного состояния.

На основании представленных спектров ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в образце U–Nb (рис. 2) в зависимости от длительности отжига  $t_{\text{ан}}$  при  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$  можно утверждать, что линия 1 на рис. 4 связана с сигналом ЯМР от ниобия, находящегося в первоначальном состоянии, а линия 2 – в обогащенных ниобием структурных выделениях, рост которых происходит при увеличении длительности отжига  $t_{\text{ан}}$ .

На рис. 5 приведена оценка объемной доли обогащенных ниобием структурных выделений в зависимости от длительности изотермического отжига. Данные удовлетворительно экстраполируются экспоненциальной зависимостью  $y(x) = A \exp(-x/P)$  с постоянной времени  $P = 27$  ч. Согласно результатам ЯМР  $^{93}\text{Nb}$ , процесс изотерми-



**Рис. 5.** Оценка объемной доли обогащенных ниобием структурных выделений в зависимости от длительности изотермического отжига,  $t_{\text{ан}}$ , при  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$  образцов сплава U–6Nb по результатам измерений относительной интенсивности линий в спектрах ЯМР  $^{93}\text{Nb}$ .

ческого превращения при  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$ , сопровождаемый формированием обогащенных ниобием структурных выделений, полностью завершается в объеме массивного образца сплава U–6Nb по истечении 60 ч. Такое время согласуется с данными металлографии [10].

Если обратиться к фазовой диаграмме уран–ниобий [1] и воспользоваться правилом рычага, то соотношение выпавших фаз будет следующее: 23% –  $\gamma\text{Nb}$  и 77% –  $\alpha\text{U}$ . Это также согласуется с нашими результатами, в которых по истечении 60 часов атомная доля ниобия приходит в насыщение с величиной, близкой к 30 процентам.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнены экспериментальные исследования по ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  неоднородного электронного и структурного состояния, возникающего в массивных образцах сплава U–6Nb с различной термической предысторией. Показано, что метод ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  позволяет регистрировать области с различной концентрацией ниобия в сплавах уран–ниобий.

2. Методами спектроскопии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  изучена кинетика изотермического фазового превращения, происходящего при  $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$  в объеме массивного образца сплава U–6Nb. Согласно полученным результатам, процесс изотермического превращения, сопровождаемый формированием обогащенных ниобием структурных выделений, полностью завершается по истечении 60 ч.

3. Перспективным является продолжение экспериментального исследования методами спектроскопии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  кинетики изотермического фазового превращения сплава U–6Nb в области

температур  $T < 500^\circ\text{C}$  с целью выяснения временной стабильности данного состава при комнатной температуре.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.Е. Шестакову, Д.В. Яковлеву, И.В. Торопову, К.Г. Топорищеву, А.С. Недосвиту, (все сотрудники “Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забахина”) за помощь в исследованиях.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (“Функция”, номер госрегистрации АААА-А19-119012990095-0).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koike J., Kassner M.E., Tate R.E., Rosen R.S. The Nb–U (Niobium-Uranium) System // Journal of Phase Equilibria 1998. V. 19. № 3. P. 253–260.
2. Brown D.W., Hackenberg R.E., Teter D.F., Bourke M.A., Thoma D. Aging and Deformation of Uranium-Niobium Alloys // Los Alamos Science. 2006. V. 30. P. 78–83.
3. Hackenberg R.E., Volz H.M., Papin P.A., Kelly A.M., Forsyth R.T., Tucker T.J., Clarke K.D. Kinetics of Lamellar Decomposition Reactions in U–Nb Alloys // Solid State Phenomena. 2011. V. 172–174. P. 555–560.
4. Zuev Yu.N., Sagaradze V.V., Rykovanov G.N., Pecherкина N.L., Kabanova I.I., Svyatov I.L., Bondarchuk S.V., Belyaev D.V. Phase and Structural Transformations in U and U–Nb Alloy upon Severe Deformation and Heat Treatments // Phys. Met. Metal. 2013. V. 114. P. 1097–1128.
5. Sagaradze V.V., Zuev Y.N., Bondarchuk S.V., Svyatov I.L., Shestakov A.E., Pecherкина N.L., Kabanova I.G., Klyukina M.F. Structural heredity in the U–6Nb alloy and conditions for its elimination // Phys. Met. Metal. 2013. V. 114. P. 299–307.
6. Chiotti C.P., Klepfer H.H., White R.W. Lattice Parameters of Uranium from 25 to  $1132^\circ\text{C}$  // Trans. American Soc. Met. 1959. V. 51. P. 772–782.
7. Anagnostidis M., Columbie M., Monti H. Metastable Phases in Uranium Niobium Alloys // J. Nuclear Materials. 1964. V. 11. P. 67–76.
8. Vandermeer R.A., Ogle J.C., Northcutt W.G. A Phenomenological Study of the Shape Memory Effect in Polycrystalline Uranium–Niobium Alloys // Metal. Trans. A. 1981. V. 12A. № 5. P. 733–741.
9. Ji H., Chen X., Shi P., Hu G., Li R., Yang J., Wang X. The effects of microstructure on the hydriding for  $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$  aged U–13 at % Nb alloy // Nucl. Mat. 2017. V. 488. P. 252–260.
10. Hackenberg R.E., Emigh M.G., Kelly A.M., Papin P.A., Forsyth R.T., Tucker T.J., Clarke K.D. The Surprising Occurrence of Non-Steady-State Growth of Divergent Lamellar Decomposition Products in Uranium–Niobium Alloys: A Preliminary Report // Los Alamos National Laboratory. 2012. Report LA-UR-12-25218. P. 1–91.
11. Hackenberg R.E., Hemphill G.M., Alexander D.J., Tucker T.J., Aikin R. M. Jr., Forsyth R.T. U–Nb Aging and Lifetime Prediction: Assessment for 2012 // Los Alamos National Laboratory 2012. Report No. LA-UR-12-26893. P. 1–34.
12. Zhang J., Vogel S., Brown D., Clausen B., Hackenberg R. Equation of state, phase stability, and phase transformations of uranium–6 wt % niobium under high pressure and temperature // Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 175103.
13. Brown D.W., Bourke M.A.M., Field R.D., Hulst W.L., Teter D.F., Thoma D.J., Vogel S.C. Neutron diffraction study of the deformation mechanisms of the uranium–7 wt % niobium shape memory alloy // Mat. Sci. Eng.: A. 2006. V. 421. № 1–2. P. 15–21.
14. Mikhalev K.N., Volkova Z.N., Gerashchenko A.P. Nuclear magnetic resonance in manganites // Phys. Met. Metal. 2014. V. 115. P. 1139–1159.
15. Shishkin D.A., Volegov A.S., Ogloblichev V.V., Mikhalev K.N., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S., Gorbunov D.I., Baranov N.V. Effect of Tb for Gd substitution on magnetic and magnetocaloric properties of melt-spun  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Co}$  alloys // Intermetallics. 2019. V. 104. P. 1–7.
16. Alloul H. NMR in strongly correlated materials // Scholarpedia 2015. V. 10. № 1. P. 30632.
17. Abragam A. The principles of nuclear magnetism. Oxford: Clarendon Press, 1961. 599 p.
18. Slichter C.P. Principles of Magnetic Resonance. New York: Harper & Row, 1963. 246 p.
19. Piskunov Yu., Mikhalev K., Gerashenko A., Pogudin A., Ogloblichev V., Verkhovskii S., Tankeyev A., Arkhipov V., Zuev Yu., Lekomtsev S. Spin susceptibility of Ga-stabilized  $\delta$ -Pu probed by  $^{69}\text{Ga}$  NMR // Physical Rev. B 2005. V. 71. P. 174410.
20. Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J. Metallic Shifts in NMR. Volume 20 of Progress in Materials Science. In four parts. Oxford: Pergamon Press, 1977, 2326 p.
21. Ogloblichev V.V., Potapov A.M., Verkhovskii S.V., Mirmelstein A.V.  $^{14}\text{N}$  Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation in the Paramagnetic Region of Uranium Mononitride // JETP Letters. 2018. V. 108. № 9. P. 616–622.
22. Kuznietz M., Baskin Y., Matzkanin G.A. Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of  $^{31}\text{P}$  in the Paramagnetic State of the UP–US Solid Solutions // Physical Review 1969. V. 187. № 2. P. 737–746.
23. Kuznietz M. NMR of  $^{14}\text{N}$  in the Paramagnetic State of Uranium Mononitride // Physical Review. 1969. V. 180. № 2. P. 476–481.
24. Verkhovskii S.V., Arkhipov V.E., Zuev Yu.N., Piskunov Yu.V., Mikhalev K.N., Korolev A.V., Svyatov I.L., Pogudin A.V., Ogloblichev V.V., Buzlukov A.L. // Features of the magnetic state of  $f$  electrons in the stabilized  $\delta$  phase of the  $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$  alloy // JETP Letters. 2005. V. 82. № 3. P. 139–144.
25. Bates L.F., Hughes D. The Magnetic Susceptibility of Metallic Uranium // Proceedings of the Physical Society B. 1954. V. 67. P. 28–37.
26. Bates L.F., Barnard R.D. The Electrical and Magnetic Properties of the Uranium–Niobium System // Proc. Phys. Soc. 1961. V. 78. P. 361–369.