

УДК 537.63:539.26

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ-2, СОСТАРЕННОЙ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. Ю. В. Осинская¹, *, А. В. Покоев¹, С. В. Дивинский^{1, 2}, С. Г. Магамедова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева”, Самара, Россия

²Институт физики материалов, Университет Мюнстера, Мюнстер, 48149 Германия

*E-mail: oju76@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Впервые методами микротвердости, просвечивающей электронной микроскопии и измерения магнитных свойств исследовано влияние температуры старения и приложенного постоянного магнитного поля (ПМП) на старение бериллиевой бронзы БрБ-2. Обнаружен отрицательный магнитоэластический эффект (МПЭ), приводящий к увеличению микротвердости до ~38%. Установлено наличие упрочняющей фазы γ -Cu₃Be, играющей большую роль в формировании прочностных свойств сплава, причем наложение ПМП приводит к активизации процесса старения. При наложении ПМП наблюдается тенденция перехода сплава от диамагнитного состояния к суперпарамагнитному.

DOI: 10.31857/S0367676522110217

ВВЕДЕНИЕ

Одной из современных задач физики твердого тела и материаловедения является выявление закономерностей изменения физико-механических свойств и характеристик металлического сплава, таких как пластичность и прочность, в зависимости от его структуры и фазового состояния [1–3]. Существенно изменить такие свойства позволяют технологии термической обработки, такие как, старение, отжиг, отпуск, нормализация и так далее. В процессе старения закаленного сплава происходит распад пересыщенного твердого раствора и образование фазовых выделений. Фазовые выделения тормозят движение дислокаций, что приводит к изменению физико-механических свойств сплава, таких как микротвердость, прочность и пластичность [4]

Ранее установлено [5–9], что при искусственном старении закаленного технического сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 в ПМП увеличение микротвердости может достигать ~38%. Поскольку пластические свойства сплава при этом уменьшаются, наблюдаемый эффект можно определить как “отрицательный” МПЭ [10]. До сих пор не ясна физическая природа этого эффекта в металлическом сплаве. Интересным является то, что бериллиевая бронза БрБ-2, являясь типичным диамагнетиком, так сильно реагирует на приложенное ПМП в процессе старения сплава [11, 12]. Таким образом, целью данной работы яв-

ляется комплексное экспериментальное исследование влияния ПМП и температуры старения на микротвердость, фазообразование и магнитные свойства бериллиевой бронзы БрБ-2.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на бериллиевой бронзе БрБ-2 следующего состава, представленного в табл. 1. Режимы закалки и старения сплава выбирали на основе литературных данных [13] и результатов ранее проведенных исследований [5–9]. После выдержки 0.33 ч при температуре 800°C образцы закаливали быстрым погружением в воду температурой 20°C. Старение образцов в ПМП напряженностью 557.2 кА/м проводили на уни-

Таблица 1. Состав бериллиевой бронзы БрБ-2

Элемент	Содержание в сплаве не более, %
Cu	97.49
Be	2.08
Ni	0.31
Содержание примеси не более	
Si	0.09
Al	0.01
Mg	0.02
Fe	н/обн (<0.001)

Таблица 2. Режимы термомагнитной обработки бериллиевой бронзы БрБ-2

Температура отжига T , °С	Время отжига t , ч	Напряженность H , кА/м
Закалка от 800°С (0.33 ч) в воду (20°С)		
250	1	0 557.2
300		0 557.2
325		0 557.2
350		0 557.2
400		0 557.2
450		0 557.2
500		0 557.2

кальной установке для отжига ПМП-2 [14] в динамическом вакууме $\sim 10^{-2}$ Па. Напряженность ПМП измеряли и контролировали с точностью до 1%, при этом неоднородность поля составляла менее 5%. Направление ПМП было перпендикулярно поверхности образца. Температуру измеряли Pt/Pt(Rh) термопарой и поддерживали на заданном уровне с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Режимы термомагнитной обработки приведены в табл. 2. Согласно диаграмме фазовых состояний Cu–Be [15] при 800°С содержание бериллия в сплаве составляет ~ 12 ат. %, тогда как растворимость бериллия при температурах от 300 до 400°С ограничивается ~ 2 –3 ат. %, что соответствует состоянию пересыщенного твердого раствора.

Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 100 г и времени нагружения – 7 с. Каждое значение микротвердости получали усреднением по 20 измерениям. Относительная ошибка среднего значения микротвердости составила 3–5%.

Фазообразование наблюдали методом тонких фольг на просвет [16–18] на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-200. Взаимодействие электронов с веществом на несколько порядков превосходит взаимодействие рентгеновских лучей и нейтронов. Поэтому при съемке на просвет с помощью электронов можно исследовать очень тонкие объекты (10^{-5} – 10^{-7} см). Важнейшим обстоятельством является то, что на электронном изображении кристалла возникает более или менее резкий дифракционный контраст везде, где имеются какие-либо искажения

кристаллической решетки или нарушения ее правильной периодичности, вызванные присутствием тех или иных дефектов: дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен и блоков, включений или зон Гинье–Престона.

Магнитные свойства (реакция на изменение внешнего магнитного поля, намагничивание при изменении температуры) бериллиевой бронзы БрБ-2 были измерены с помощью системы измерения физических свойств (PPMS) в магнитометре с вибрирующим образцом (VSM). В представленной работе использовался PPMS 6000 при LOT-QuantumDesign с EverCool II системой (Мюнстер, Германия). Все измерения проводились при давлении 10^{-4} мбар. Для измерения магнитных свойств в магнитометре с вибрирующим образцом (VSM), образец помещается в держатель, который имеет низкую намагниченность. В качестве держателя использовалась стеклянная трубка. Подготовленный образец помещается в установку исследования физических свойств (PPMS). Электромагнит вызывает индуцированное магнитное поле внутри образца, который периодически подвергается вибрации в вертикальном направлении. Это движение приводит к изменению магнитного потока, что вызывает индуцированное напряжение в измерительных катушках. Напряженность этого магнитного поля пропорционально магнитному моменту образца.

Были выполнены два вида измерений. Сначала измеряли реакцию образца на переменное магнитное поле. Магнитное поле было увеличено до 1 Тл, затем уменьшено до –1 Тл, а затем снова увеличено до 1 Тл. Это измерение было выполнено при комнатной температуре (RT) и при $T = 10$ К. Второе измерение – это реакция на изменение температуры (RT и 10 К) при воздействии внешнего магнитного поля в 1 Тл. Для этой установки размеры образца составляют $6 \times 3 \times 3$ мм³, поскольку магнитное поле, создаваемое электромагнитом, теряет свою однородность за пределами этой области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты влияния температуры старения и ПМП на микротвердость бериллиевой бронзы БрБ-2 представлены в табл. 3, а также наглядно изображены на рис. 1. Относительная ошибка среднего значения микротвердости исследуемого материала составила 3–5%. Из рис. 1 видно, что после закалки значение микротвердости составляет 1313 МПа. Полученное значение микротвердости согласуется с литературными данными [13], что свидетельствует о достоверности результатов настоящей работы.

После старения без наложения ПМП (рис. 1) микротвердость увеличилась при всех исследо-

Таблица 3. Результаты измерения температурной зависимости микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2

Время отжига t , ч	Температура отжига T , °С	Напряженность H , кА/м	$H_{\mu} \pm \Delta H_{\mu}$, МПа	$(H_{\mu, H \neq 0} - H_{\mu, H=0})/H_{\mu, H=0}$, %
Закалка 800°С (0.33 ч) → 20°С	—	—	1313 ± 29	—
1	250	0	1744 ± 49	10
		557.2	1911 ± 39	
	300	0	2871 ± 59	38
		557.2	3949 ± 39	
	325	0	3675 ± 98	11
		557.2	4087 ± 108	
	350	0	3989 ± 196	5
		557.2	4194 ± 196	
	400	0	2852 ± 69	30
		557.2	3734 ± 69	
	450	0	1980 ± 39	11
		557.2	2205 ± 29	
500	0	1901 ± 59	5	
	557.2	1999 ± 29		

ванных температурах, прирост составил до 230% по сравнению с закаленным состоянием. Это объясняется тем, что при старении бериллиевой бронзы БрБ-2 выделяются фазы (в частности, γ -Cu₃Be), которые тормозят движение дислокаций и тем самым, приводят к возрастанию прочностных свойств сплава [19, 20]. Максимальное значение микротвердости достигается при 350°С и составляет 3989 МПа. Такое изменение микротвердости после старения без поля, позволяет сделать вывод, что основная доля процесса старения завершается после 350°С, а при температурах выше 400°С идет процесс перестаривания, приводящий к уменьшению микротвердости.

Наложение ПМП напряженностью 557.2 кА/м на те же режимы термической обработки всегда приводит к возрастанию микротвердости образцов по сравнению с состаренными без ПМП до ~38%. Наблюдается отрицательный МПЭ [1–3, 10]. Полученное увеличение микротвердости в совокупности с литературными данными [13] можно объяснить активизацией процесса старения при наложении ПМП и формированием более однородной мелкодисперсной структуры сплава. Характер зависимостей не изменяется, что говорит о том, что ПМП не меняет стадийности процесса старения.

Таким образом, был сделан вывод, что оптимальным режимом термомагнитной обработки бериллиевой бронзы БрБ-2 является старение при температуре 350°С, времени 1 ч и напряжен-

ности ПМП 557.2 кА/м, поскольку при этом значении температуры, напряженности ПМП и времени отжига достигаются наиболее высокие значения физико-механических свойств сплава, в частности микротвердости [21].

Электронно-микроскопический метод (метод тонких фольг на просвет) анализа структуры и фазового состава бериллиевой бронзы БрБ-2 до и после термической и термомагнитной обработки (рис. 2 и 3), проводился при следующих режимах: температура старения – 300, 350 и 400°С, время старения – 1 ч, напряженность ПМП – 557.2 кА/м и без него.

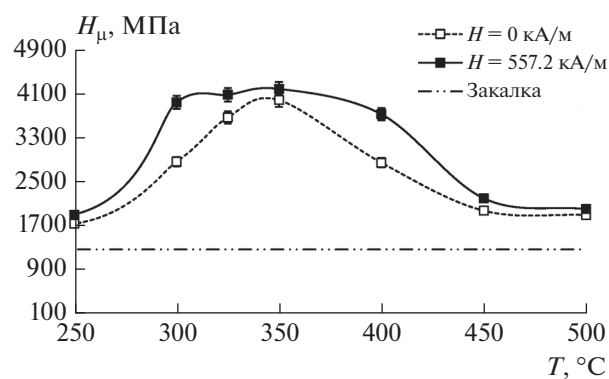


Рис. 1. Температурная зависимость микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 при времени старения 1 ч.

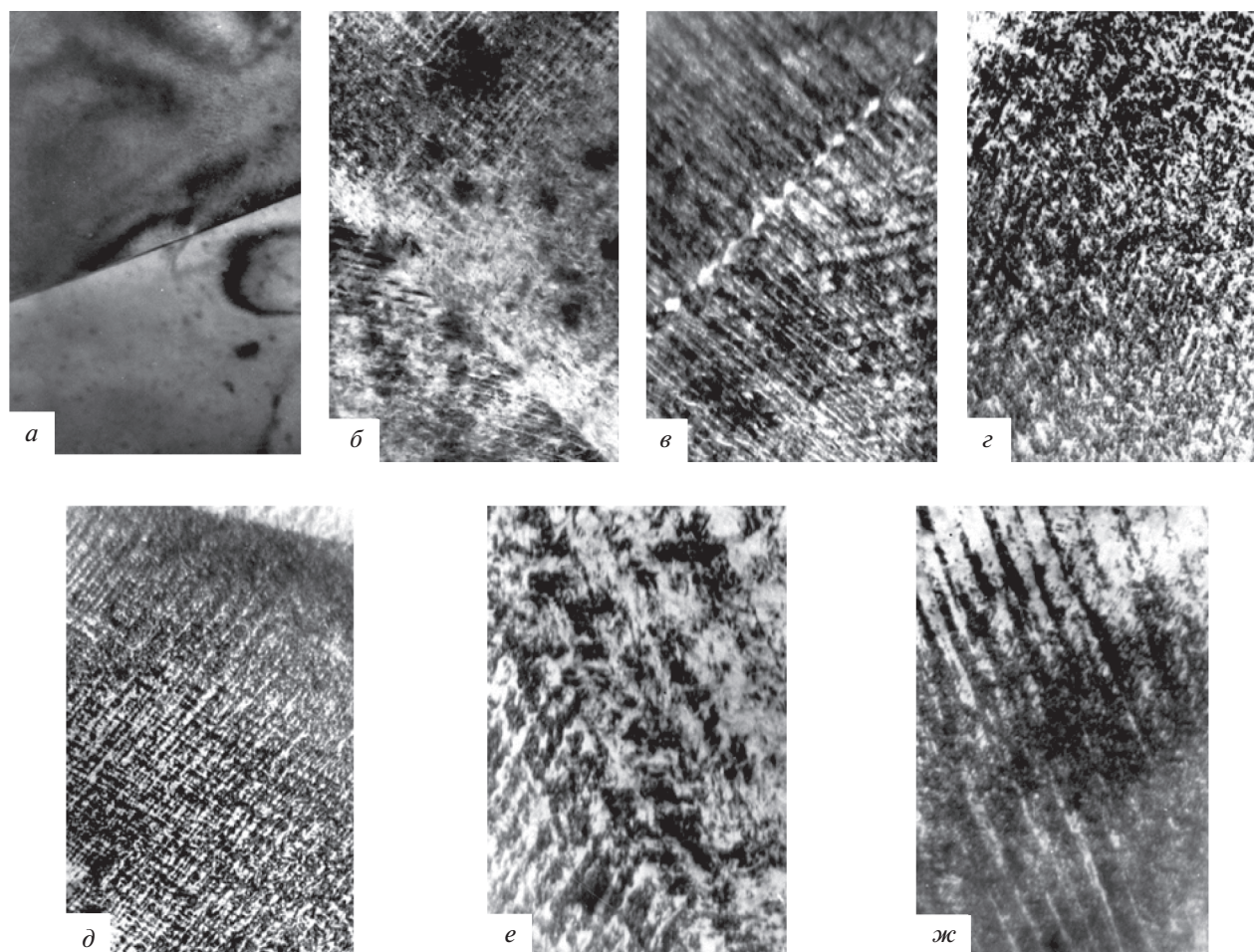


Рис. 2. Типичная структура бериллиевой бронзы БрБ-2 при закалке (а), отжиге при температурах 300 (б, в), 350 (г, д), 400°С (е, ж) с наложением ПМП (в, д, ж) и в его отсутствии (б, г, е), снятые с увеличением $\times 20000$.

В закаленном состоянии структура сплава представляет собой α -твердый раствор бериллия на основе меди с четкими границами раздела (рис. 2а). Расшифровка электронограммы показала наличие кристаллической ГЦК решетки (твердого раствора) на основе меди (рис. 3а, табл. 4).

Таблица 4. Результаты расшифровки электронограммы образца бериллиевой бронзы БрБ-2 (закалка 800°С в воду 20°С)

№	r , мм	Постоянная прибора C	$(d/n)_{\text{изм}}$, Å	$(d/n)_{\text{табл}}$, Å	Фаза	НКЛ
1	24.0	50.5	2.104	2.087	α -Cu	111
2	28.0		1.803	1.808	α -Cu	200
3	39.5		1.278	1.278	α -Cu	220
4	47.0		1.074	1.089	α -Cu	311
5	48.2		1.047	1.044	α -Cu	222

С целью сравнения структуры сплава после обработки при оптимальном режиме (температура старения 350°С), был выбран температурный интервал вблизи этого режима, а именно температуры старения 300 и 400°С.

В литературе имеются данные [4], что в результате старения бериллиевой бронзы БрБ-2 без наложения ПМП на первом этапе выделяются микроскопические выделения, подобные зонам Гинье-Престона, которые представляют собой тонкие упорядоченные области, насыщенные бериллием. Области представляют собой пластинки, когерентно связанные с матрицей основного компонента, имеющие размеры порядка 1000 Å. Эти выделения в общем случае могут представлять собой мелкодисперсную систему, равномерно распределенную по всему объему образца, которая приводит к упрочнению сплава.

Анализ структуры сплава, состаренного при температуре 300°С, 1 ч, в отсутствие ПМП показывает, что структура претерпевает существенные

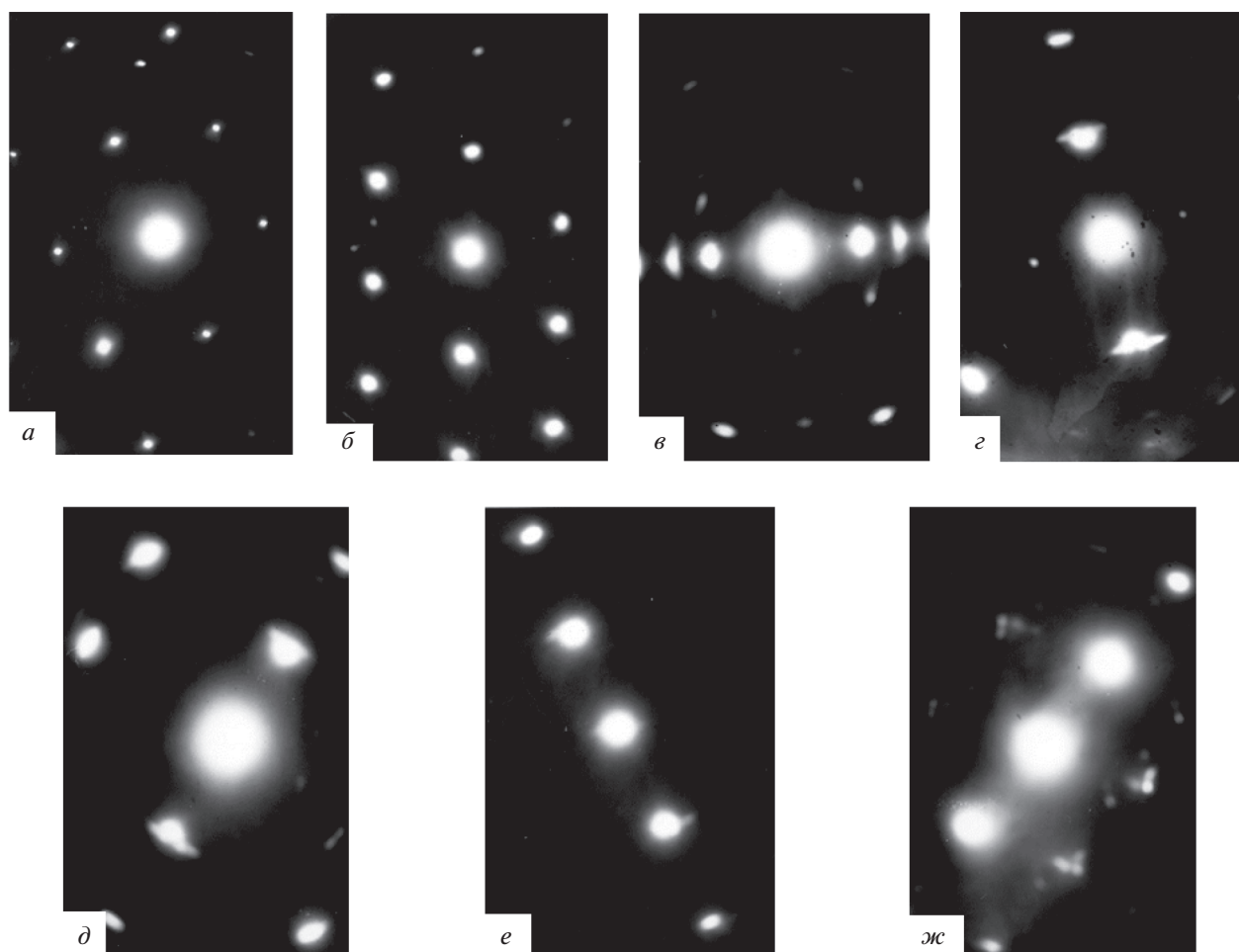


Рис. 3. Электронограммы бериллиевой бронзы БрБ-2 при закалке (*а*), отжиге при температурах 300 (*б*, *в*), 350 (*г*, *д*), 400°C (*е*, *ж*) с наложением ПМП (*в*, *д*, *ж*) и в его отсутствии (*б*, *г*, *е*).

изменения: наблюдается тенденция к образованию модулированной структуры (рис. 2б). Результаты расчета электронограммы (рис. 3б) показали, что вся матрица представляет собой преимущественно однородный α -твердый раствор бериллия в меди. В то же время наблюдаются тяжи у основных рефлексов, которые свидетельствуют о наличии тонких дефектных участков, возможно когерентных выделений, представляющих собой зарождающиеся зоны Гинье–Престона.

Наложение ПМП на этот режим термической обработки приводит к активизации процесса распада α -твердого раствора бериллия на основе меди: мелкодисперсные выделения приобретают определенную ориентацию (рис. 2в), а расшифровка электронограмм (рис. 3в) показывает, что в данном случае выделяется фаза γ -CuBe. Наличие тяжей у основных рефлексов α -твердого раствора свидетельствует о наличии высокой объемной доли обогащенных областей, представляющих собой ОЦК-решетку фазы γ -CuBe.

Увеличение температуры старения до 350°C приводит к максимальному распаду α -твердого раствора, процесс выделения происходит более интенсивно (рис. 2г), что подтверждается расшифровкой электронограммы (рис. 3г, табл. 5) и увеличением микротвердости в этом случае по сравнению с закаленным состоянием.

Наложение ПМП на этот режим термической обработки оказывает активное воздействие на структуры и свойства сплава, что приводит к определенной направленности модулированной структуры (рис. 2д), при этом наблюдается пространственное распределение выделений на определенном расстоянии друг от друга и максимальное значение микротвердости. Сказанное выше подтверждает расшифровка электронограммы (рис. 3д, табл. 6), которая показывает наличие собственных рефлексов фазы γ -CuBe, что свидетельствует о частично когерентных выделениях в матрице сплава.

Дальнейшее увеличение температуры старения до 400°C приводит к стабилизации структу-

Таблица 5. Результаты расшифровка электронограммы образца бериллиевой бронзы БрБ-2 (старение при $T = 350^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч, $H = 0$ кА/м)

№	r , мм	Постоянная прибора C	$(d/n)_{\text{изм}}$, Å	$(d/n)_{\text{табл}}$, Å	Фаза	HKL
1	17.5	47.7	2.725	2.728	γ -CuBe	100
2	22.8		2.092	2.087	α -Cu	111
3	24.8		1.923	1.930	γ -CuBe	110
4	25.9		1.841	1.808	α -Cu	200
5	43.4		1.099	1.105	γ -CuBe	211
6	46.0		1.036	1.043	α -Cu	222

Таблица 6. Результаты расшифровка электронограммы образца бериллиевой бронзы БрБ-2 (старение при $T = 350^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч, $H = 557.2$ кА/м)

№	r , мм	Постоянная прибора C	$(d/n)_{\text{изм}}$, Å	$(d/n)_{\text{табл}}$, Å	Фаза	HKL
1	18.0	49.5	2.750	2.728	γ -CuBe	100
2	23.7		2.088	2.087	α -Cu	111
3	25.8		1.918	1.930	γ -CuBe	110
4	31.5		1.571	1.567	γ -CuBe	111
5	38.6		1.282	1.278	α -Cu	220
6	45.5		1.087	1.084	α -Cu	311
7	47.5		1.042	1.044	α -Cu	222

ры, связанное со снятием напряжений в сплаве и процессов полигонизации, что приводит к уменьшению микротвердости и подобным изменениям в структуре (рис. 2e), расшифровка электронограммы подтверждает этот вывод (рис. 3e). Наложение ПМП в данном случае не приводит к существенным изменениям в структуре (рис. 2ж и 3ж).

Таким образом, можно сделать вывод, что электронно-микроскопическим методом наглядно показано выделение упрочняющей фазы γ -CuBe и образование направленной модулиро-

ванной структуры, следствием чего является достижение максимальных значений микротвердости. Кроме этого наблюдается активизация процесса старения по сравнению со старением без ПМП.

Анализ полученных результатов измерений и расчетов магнитных свойств (коэрцитивная сила H_c , магнитный момент M_R , диамагнитная проницаемость χ) бериллиевой бронзы БрБ-2 после термической и термомагнитной обработок (табл. 7) показал, что значения коэрцитивной силы (H_c)

Таблица 7. Расчетные значения магнитных свойств

	325°C ($H \neq 0$, не очищенный)	325°C ($H \neq 0$, очищенный)	350°C ($H \neq 0$, не очищенный)	Ед. измерения
χ (10 К)	$-5.20 + 0.04$	$-5.34 + 0.05$	$22.30 + 0.09$	-10^{-9} ед. СГС/кЭ
χ (RT)	-7.73 ± 0.03	-6.90 ± 0.30	-21 ± 0.39	
M_R (10 К)	$4.1 + 1.3$	—	$40 + 10$	10^{-6} ед. СГС
M_R (RT)	1.6 ± 0.5	—	26.9 ± 75	
H_c (10 К)	263 ± 175	—	$575 + 75$	—
H_c (RT)	113 ± 75	—	288 ± 100	

увеличиваются с ростом температуры старения, как в случае комнатной температуры (RT) эксперимента, так и при 10 К. Кроме этого, из табл. 7 видно, что при температуре эксперимента 10 К магнитный момент (M_R) сплава, состаренного при температуре 350°C, в 10 раз больше, чем при температуре 325°C, а при комнатной температуре в 17 раз больше. В свою очередь, диамагнитная проницаемость сплава, состаренного при температуре 325°C, принимает значение примерно равные диамагнитной проницаемости чистой меди ($-9.6 \cdot 10^{-6}$), однако для сплава, состаренного при температуре 350°C, ее значение возрастает больше, чем в 2 раза, а при температуре эксперимента 10 К она принимает положительное значение, как у парамагнитного состояния.

Кроме этого, обнаружена тенденция перехода сплава от диамагнитного состояния к суперпарамагнитному поведению. Это может быть связано с наличием а) дислокаций, б) парных атомных комплексов медь-бериллий, в) примесей. Каждый из указанных объектов может обладать парамагнитным моментом, который при включении ПМП реагирует на него и вносит положительный парамагнитный вклад в общую намагниченность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов и литературных данных позволяет сделать следующие выводы. Наблюдается “отрицательный” МПЭ, приводящий к увеличению микротвердости до ~38%. Полученный эффект обусловлен активизацией процесса старения при наложении ПМП и формированием более однородной мелкодисперсной структуры сплава. Установлено, что оптимальным режимом термомагнитной обработки бериллиевой бронзы БрБ-2 является старение при температуре 350°C, времени 1 ч и напряженности ПМП 557.2 кА/м, поскольку при этом значении температуры, напряженности ПМП и времени отжига достигаются наиболее высокие значения физико-механических свойств сплава, в частности микротвердости. Электронно-микроскопическим методом наглядно показано выделение упрочняющей фазы γ -CuBe и образование направленной модулированной структуры, следствием чего является достижение максимальных значений микротвердости. Кроме этого наблюдается активизация процесса старения по сравнению со старением без ПМП. Выявлена тенденция перехода от диамагнитного состояния образцов к суперпарамагнитному. Такое поведение может быть связано с наличием дислокаций, парных атомных комплексов медь-бериллий и примесей, которые могут обладать парамагнитным моментом. Наложение ПМП реагирует на него и

вносит положительный парамагнитный вклад в общую намагниченность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 838.
2. Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 769.
3. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131.
4. Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. М.: Металлургия, 1970. 254 с.
5. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Материаловедение. 2005. № 11. С. 2.
6. Осинская Ю.В., Петров С.С., Покоев А.В. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 3. С. 531.
7. Осинская Ю.В., Покоев А.В., Петров С.С. // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2009. Т. 11. № 5-1. С. 56.
8. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Физ. и хим. обработки матер. 2003. № 3. С. 18.
9. Пост Р., Осинская Ю.В., Вильде Г. и др. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. иссл. 2020. № 5. С. 36.
10. Молоцкий М.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3112.
11. Molodov D.A., Gunster C., Gottstein G. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 3875.
12. Molodov D.A., Konijnenberg P.J., Barrales-Mora L.A., Mohles V. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 7853.
13. Тофпенец Р.Л. Разупрочняющие процессы в стареющих сплавах. Минск: Наука и техника, 1979. 184 с.
14. Миронов В.М., Покоев А.В. Камера для отжига в магнитном поле. Технология получения и исследования порошковых материалов с особыми свойствами. Куйбышев: Куйбышевский авиационный институт, 1983. С. 98.
15. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 567 с.
16. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 583 с.
17. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. Прямое исследование металлов в просвечивающем электроном микроскопе. М.: ИЛ, 1963. 351 с.
18. Эндриус К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. М.: Мир, 1971. 256 с.
19. Миркин Л.И. Старение сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 493 с.
20. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Наук. думка, 1985. 230 с.
21. Покоев А.В., Осинская Ю.В. Способ термомагнитной обработки деталей из бериллиевой бронзы. Пат. РФ № 2401879. 2008.

Magnetic properties of beryllium bronze BrB-2 aged in a constant magnetic field**Yu. V. Osinskaya^{a, *}, A. V. Pokoev^a, S. V. Divinsky^{a, b}, S. G. Magamedova^a**^a*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*^b*Institute for Materials Physics, University of Münster, Munster, 48149 Germany***e-mail: oju76@mail.ru*

For the first time, the influence of the aging temperature and the applied constant magnetic field (PMF) on the aging of beryllium bronze BrB-2 has been studied by methods of microhardness, transmission electron microscopy and measurements of magnetic properties. A negative magnetoplastic effect (MPE) was found, leading to an increase in microhardness up to ~30%. The presence of the strengthening phase α -CuBe, which plays a large role in the formation of the strength properties of the alloy, is established, and the imposition of the PMF leads to the activation of the aging process. When the PMF is applied, a tendency is observed for the transition of the alloy from the diamagnetic state to the superparamagnetic state.