

УДК 537.63:539.26

Профессору кафедры физики твердого тела
и неравновесных систем Самарского университета,
д.ф.-м.н. Покоеву Александру Владимировичу
в знак благодарности посвящается.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПЛОТНОСТЬ СТАРЕЮЩЕГО СПЛАВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ-2

© 2024 г. Ю. В. Осинская^{а, *}, С. Г. Магамедова^а, С. Р. Макеев^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, 443086 Россия
^{*}e-mail: ojbv76@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

В настоящей работе представлены основные экспериментальные результаты измерения плотности бериллиевой бронзы БрБ-2, состаренной в постоянном магнитном поле и в его отсутствии, методом гидростатического взвешивания. Изучены температурные и временные зависимости плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 в процессе распада пересыщенного твердого раствора в постоянном магнитном поле напряженностью 557.2 кА/м, при температурах старения 250, 300, 350 и 400°C и длительности старения от 0 до 1 ч и проведен сравнительный анализ их поведения с соответствующими зависимостями микротвердости. Обнаружена корреляция между температурными и временными зависимостями плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2, так при температуре старения 350°C наблюдается резкий максимум плотности сплава, аналогично в этой же точке достигается и абсолютный максимум микротвердости. Кроме того, установлено, что наложение постоянного магнитного поля на процесс старения при всех режимах термической обработки всегда приводит к увеличению плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 по сравнению со значениями плотности сплава, состаренного в его отсутствии. Дана физическая интерпретация наблюдаемым фактам и закономерностям. В дальнейшем планируется нахождение коррелирующей функции между двумя независимыми измеряемыми характеристиками — плотностью и микротвердостью, что важно для физики твердого тела и материаловедения с научной и практической точек зрения.

Ключевые слова: бериллиевая бронза БрБ-2, старение, постоянное магнитное поле, плотность сплава, магнитопластический эффект.

DOI: 10.31857/S1028096024060074, **EDN:** DVNWOB

ВВЕДЕНИЕ

Первые экспериментальные результаты, свидетельствующие о возможности модификации физико-механических свойств бериллиевой бронзы БрБ-2 под действием внешнего постоянного магнитного поля были представлены в работах [1–3]. Действительно, в указанных работах в результате старения образцов бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле микротвердость исследуемого сплава увеличивалась до 30% по сравнению с образцами, состаренными в отсутствии внешних воздействий. Подобное изменение микротвердости, согласно литературным данным [4–6], получило название “отрицательный магнитопластический эффект”.

Как известно [7], старение при повышенных температурах является фазовым переходом первого рода, в ходе которого происходит преобразование одних фаз в другие и образование новых, а плотность вещества меняется скачком. На самом деле, плотность является одной из важнейших физико-химических характеристик вещества, так как величина плотности вещества зависит от его внутреннего строения (взаимного расположения молекул, расстояния между ними) [8].

В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование влияния постоянного магнитного поля на плотность состаренной бериллиевой бронзы БрБ-2 методом гидростатического взвешивания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали бериллиевую бронзу БрБ-2 следующего состава (концентрация указана в вес. %, в скобках – в ат. %): 2.08 (13.0) Be, 0.31 (0.29) Ni, 0.09 (0.18) Si, 0.01(0.02) Al, 0.02 (0.04) Mg, Cu – остальное). Режимы старения бериллиевой бронзы БрБ-2 выбирали на основе литературных данных [9] и результатов ранее проведенных исследований процесса старения этого сплава в постоянном магнитном поле [10]: выдержка 30 мин при 800°C, закалка водой 20°C, старение в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па при температурах 250, 300, 350 и 400°C, длительностью отжига от 0 до 1 ч в постоянном магнитном поле напряженностью 557.2 кА/м.

Для изучения кинетики изменения плотности сплава в результате старения в постоянном магнитном поле использовали метод гидростатического взвешивания [11]. В основе этого метода лежит непосредственное взвешивание некоторого количества исследуемого вещества и определение его объема. Так как образец имеет сложную поверхность, то объем вычисляют следующим образом: тело взвешивают в воде и, пользуясь законом Архимеда, определяют массу воды, вытесненную телом. Далее, зная плотность воды, с помощью вычислений находят объем образца.

В настоящей работе плотность бериллиевой бронзы БрБ-2 определяли по следующей методике [11]: определяли массу m исследуемого тела в воздухе с точностью до 0.01 мг; подвесив тело на тонкой проволоке на крючок чашки весов, определяли его массу m_1 вместе с проволокой; устанавливали скамеечку под чашкой весов, на нее помещали стакан с количеством дистиллированной воды, достаточным, чтобы вместить весь образец. При арретированных весах погружали в воду испытуемое тело так, чтобы тело не касалось стенок и дна стакана, и чтобы на поверхности тела не было пузырьков воздуха. Сняв часть гирек с другой чашки весов, приводят весы в равновесие и определяют массу тела с проволокой при погружении в воду m_2 .

Определив экспериментально все необходимые величины и используя формулу:

$$\rho = \frac{\left(m + \frac{W\lambda}{\delta - \lambda}\right)\delta}{W + W\lambda / (\delta - \lambda)} = \frac{m}{W}(\delta - \lambda) + \lambda,$$

получали поправленную плотность тела. Здесь $W = m_1 - m_2$ – масса вытесненной телом воды, δ и λ – плотность воды и воздуха, соответственно,

которые определялись из справочных данных [12] в зависимости от температуры воздуха. Взвешивание проводили на аналитических весах WA–32 с точностью до 0.01 мг. В качестве подвеса использовали вольфрамовую проволоку длиной 10–12 см и диаметром 20 мкм. Поправкой на потерю веса проволоки в воде ввиду ее малости можно пренебречь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения плотности образцов бериллиевой бронзы БрБ-2 после закалки, термической и термомагнитной обработки в постоянном магнитном поле представлены в табл. 1 и 2. Эти же данные для наглядности представлены на рис. 1 и 2.

Значения плотности каждого из образцов были получены путем усреднения по 5 измерениям. Относительная среднеквадратичная ошибка среднего значения плотности не превышала 0.06% и была вычислена путем нахождения ошибки косвенного измерения. Среднее значение плотности сплава в закаленном состоянии составило 8.2994–0.0038 г/см³. Достоверность полученных данных подтверждена схожестью их значений с литературными данными: по данным одного из источников [13] она составляет 8.230 г/см³. Колебания плотности сплава лежат в пределах 8.3037–8.3477 г/см³, что существенно превышает погрешность измерений.

Полученная температурная зависимость плотности сплава, состаренного при температуре 350°C, имеет резкий максимум (рис. 1), значение которого составляет 8.3477 г/см³, что на ~0.6% больше плотности закаленного образца. Появление данного максимума подтверждено несколькими независимыми измерениями. Положение максимума одинаково, как для образца, состаренного в постоянном магнитном поле, так и в его отсутствие. В этой же точке, согласно ранее полученным данным [1], достигается абсолютный максимум микротвердости сплава БрБ-2 при старении без поля и в постоянном магнитном поле равный 3989 и 4194 МПа соответственно.

В остальных режимах старения сплава влияние температуры отжига более заметно. Следует отметить, что значение плотности сплава в постоянном магнитном поле всегда выше, чем соответствующее значение плотности в его отсутствие: различие в значениях плотности сплава составляет от 0.01 до 0.34%. Последнее представляет интерес для практического получения высокотвердых медно-бериллиевых сплавов.

Таблица 1. Зависимость плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 от температуры старения и напряженности постоянного магнитного поля H при времени старения 1 ч

$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	$H, \text{кА/м}$	$\rho \pm \Delta\rho, \text{г/см}^3$	$(\rho_{\mu(H=7)} - \rho_{\mu(H=0)})/\rho_{\mu(H=0)}, \%$
Закаленный	—	—	8.2994 ± 0.0038	—
		0	8.3037 ± 0.0051	
		557.2	8.3166 ± 0.0024	
	1	0	8.3084 ± 0.0044	0.16
		557.2	8.3370 ± 0.0047	
		0	8.3467 ± 0.0087	
250	—	0	8.3084 ± 0.0044	0.34
		557.2	8.3370 ± 0.0047	
300	—	0	8.3467 ± 0.0087	0.01
		557.2	8.3477 ± 0.0037	
350	—	0	8.3286 ± 0.0039	0.05
		557.2	8.3327 ± 0.0042	

Таблица 2. Зависимость плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 от времени старения и напряженности постоянного магнитного поля H при температуре старения 350°С

$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	$H, \text{кА/м}$	$\rho \pm \Delta\rho, \text{г/см}^3$	$(\rho_{\mu(H=7)} - \rho_{\mu(H=0)})/\rho_{\mu(H=0)}, \%$
Закаленный	—	—	8.2994 ± 0.0038	—
		0	8.3269 ± 0.0031	
		557.2	8.3387 ± 0.0014	
	0.17	0	8.3297 ± 0.0044	0.14
		557.2	8.3452 ± 0.0039	
		0	8.3084 ± 0.0044	
300	—	0	8.3084 ± 0.0044	0.19
		557.2	8.3452 ± 0.0039	
350	—	0	8.337 ± 0.0047	0.34
		557.2	8.337 ± 0.0047	

Такое поведение плотности сплава в процессе термомагнитной обработки образцов бериллиевой бронзы БрБ-2 можно объяснить уменьшением их удельного объема [14, 15] по сравнению с закаленным состоянием. В свою очередь, уменьшение объема обусловлено фазовыми превращениями, происходящими в процессе старения. После закалки структура сплава двухфазная и состоит из матричного α -твердого раствора на основе меди с ГЦК-решеткой и β -фазы типа BeCu_2 [14–16]. Содержание β -фазы определяется количеством не растворившихся атомов бериллия [14]. Последующая термическая обработка приводит к непрерывному распаду α -твердого раствора и образованию дисперсных частиц γ' -фазы. По данным дифракционного анализа [16], эти частицы представляют собой соединения CuBe с тетрагональной кристаллической решеткой [15, 17]. Одновременно с этим наблюдается также и прерывистый распад твердого раствора с выделением γ -фазы, которая представляет собой соединения CuBe типа CsCl с ОЦК-решеткой [18].

В результате распада α -твердого раствора на основе меди возникают внутренние напряжения.

При нагреве образцов до 250°С увеличиваются остаточные напряжения, что, по-видимому, связано с распадом и образованием γ' -фазы, которое приводит к уменьшению объема. При температурах 300 и 350°С наблюдается очень сильное изменение объема. Это можно объяснить, тем, что в данном интервале температур начинает очень быстро и неравномерно выделяться γ' -фаза, что вызывает возникновение внутренних напряжений, существенно превосходящих предел упругости, имеющих низкое значение при этих температурах. При температуре 400°С происходит уменьшение объема образцов, что связано, видимо, с процессами релаксации внутренних напряжений и формировании стабильной структуры материала [16].

Рассмотрим временную зависимость плотности сплава при температуре 300°С (рис. 2). Выбор такой температуры не случаен, согласно литературным данным [9] эта температура является одной из тех, при которой достигаются наилучшие физико-механические свойства.

Идентичный характер поведения значений плотности и микротвердости наблюдается и

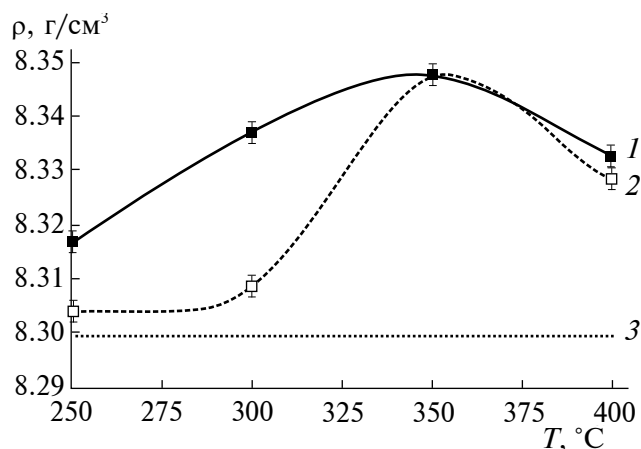


Рис. 1. Зависимость средней плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 от температуры старения при времени старения 1 ч: $H = 0$ (1); $H = 557.2$ кА/м (2); после закалки (3).

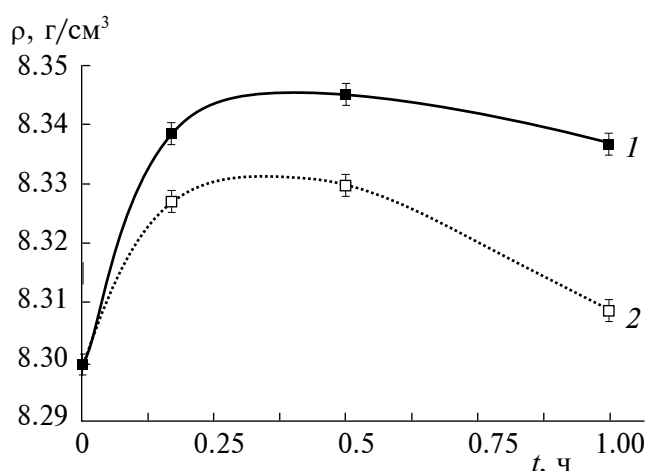


Рис. 2. Временная зависимость плотности сплава при температуре старения 300°C: $H = 0$ (1); $H = 557.2$ кА/м (2).

при сравнении временных зависимостей ([1] и рис. 2). При наложении постоянного магнитного поля значения плотности состаренного сплава всегда больше плотности сплава в его отсутствие, различие достигает 0.34%.

Наблюдаемые изменения характеристик, несомненно, связаны с изменением фазового состава и структуры сплава [15–17] в процессе старения. При сравнительно низких временах отжига, порядка 10 мин, было зафиксировано образование γ' -фазы, при 30 мин отжига происходит завершение основной доли процесса старения, наблюдается переход γ' -фазы в равновесное состояние — γ -фазу с меньшим объемом. При времени отжига 1 ч возникает стабильная структура, когда все фазовые превращения закончены.

Таким образом, объемные изменения в бериллиевой бронзы БрБ-2, приводящие к изменению

плотности образцов, обусловлены структурными превращениями при выделении дисперсной фазы и являются результатом различия атомного (удельного) объема фазы выделения и матрицы, приводящего к отрицательному объемному эффекту, вследствие чего результирующим является эффект сжатия. Заметим, что наложение постоянного магнитного поля не влияет на стадийность процесса старения, оно, скорее всего, является “катализатором” процесса старения.

Проведем теоретическую оценку разностей плотностей образцов, состаренных в постоянном магнитном поле и без него.

Плотность сплава (в модели Хэма [19]) можно рассчитать по формуле:

$$\rho_{\text{спл}} = n_1 m_1 + n_2 m_2 = n \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_1 + \frac{4}{3} \pi (R_c^3 - r^3) \rho_2 \right),$$

где $n_1 = n_2 = n$ — концентрация фазовых выделений, равная концентрации эквивалентных сфер; m_1 — масса новой фазы; m_2 — масса остаточного твердого раствора; r — радиус фазового выделения; R_c — радиус эквивалентной сферы; ρ_1 — плотность фазы CuBe; ρ_2 — плотность остаточного α -твердого раствора на основе меди.

Сделаем уточнение: индексы 1 обозначают состав новой фазы CuBe, индексы 2 — состав остаточного α -твердого раствора на основе меди. Средневзвешенную плотность фазы CuBe можно оценить из выражения:

$$\rho_{\text{CuBe}} = \rho_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^{\text{вс}} + \rho_{\text{Be}} C_{\text{Be}}^{\text{вс}},$$

где $C^{\text{вс}}$ — концентрация данного элемента, выраженная в весовых процентах. Предполагаем, что выделившаяся фаза состоит из 50 ат. % Cu и 50 ат. % Be.

Плотность остаточного α -твердого раствор на основе меди можем рассчитать по формуле:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Cu+Be}}^{H=0} &= \rho_{\text{Cu}} \bar{C}_{\text{Cu}}^{\text{вс}} + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}} = \\ &= \rho_{\text{Cu}} (1 - \bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}}) + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}}, \end{aligned}$$

где $\bar{C}_{\text{Cu}}^{\text{вс}}$ — концентрация Be в матрице в относительных весовых долях; индекс $H = 0$ указывает на величину напряженности магнитного поля в кА/м. После термомагнитной обработки плотность матрицы изменится, т.к. атомы Be уйдут в обогащенные зоны, и станет равной:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Cu+Be}}^{H=557.2} &= \rho_{\text{Cu}} \bar{C}_{\text{Cu}}^{\text{вс}} + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{H=557.2} = \\ &= \rho_{\text{Cu}} \left(1 - \bar{C}_{\text{Be}}^{H=557.2}\right) + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{H=557.2}.\end{aligned}$$

Подставляя полученные ранее данные рентгенографического анализа [1] в формулы, получаем:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{CuBe}} &= 8.052 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{Cu+Be}} = 8.866 \text{ г/см}^3; \\ \rho_{\text{Cu+Be}}^{H=7} &= 8.876 \text{ г/см}^3.\end{aligned}$$

Найдем плотность сплава до и после термоманитной обработки:

$$\rho_{\text{спл}} = 8.6730 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{спл}}^{H=7} = 8.8080 \text{ г/см}^3.$$

здесь взяты $\rho_{\text{Cu}} = 8.93 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{Be}} = 1.84 \text{ г/см}^3$; $n_2 = n_1^{H=0} = 4.93 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_2 = n_1^{H=7} = 9.12 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $R_e^{H=0} = 790 \text{ Å}$, $r^{H=0} = 370 \text{ Å}$; $R_e^{H=7} = 1380 \text{ Å}$, $r^{H=7} = 680 \text{ Å}$; $\bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}} = 0,90 \text{ вес. \%}$, $\bar{C}_{\text{Be}}^{H=7} = 0,76 \text{ вес. \%}$.

Различие в рассчитанных значениях плотности сплава до и после термоманитной обработки составляет $(8.8080 - 8.6730)/8.6730 \times 100\% = 1.5\%$, а по экспериментальным данным для тех же режимов термоманитной обработки — $(8.3370 - 8.3084)/8.33084 \times 100\% = 0.34\%$. Полученные разногласия, скорее всего, связаны с несовершенностью модели Хэма, используемой в расчетах. Так как в отличие от положений модели Хэма, выделения в сплаве распределены неравномерно, имеют разную форму и размеры.

Анализ сравнения плотности (рис. 1) и микротвердости из работы [1] в зависимости от температуры старения показывает, что на каждом из этапов процесса старения наблюдается корреляция между данными характеристиками. Так, при температурах старения 250 и 300°C наблюдается их рост, а максимум значений приходится на одну и ту же температуру — 350°C. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 400°C приводит к уменьшению, как значений плотности, так и микротвердости, что согласно теории старения подразумевает завершение дисперсионного твердения [19].

Таким образом, сравнение результатов проведенных исследований показывает, что в процессе старения наблюдается корреляция между поведением плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 в зависимости от температуры старения и наличия постоянного магнитного поля. Обнаруженная корреляция данных может означать возможную связь между двумя независимыми характеристиками сплава, и нахождение коррелирующей функции является актуальной задачей для физики твердого тела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении мы хотим отметить, что с течением времени изучение влияния постоянного магнитного поля на физико-механические свойства кристаллов и даже кинетику их роста приобретает все большую популярность.

Результаты экспериментального исследования старения бериллиевой бронзы БрБ-2 показали, что метод гидростатического взвешивания является эффективным для исследования эффекта влияния постоянного магнитного поля на процесс старения этого сплава. Кроме этого, как показывают полученные экспериментальные данные, на каждом из этапов процесса старения наблюдается корреляция между поведением значений плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2. Сделано предположение, что данные характеристики могут находиться в функциональной зависимости, и сделана попытка объяснения эффекта сжатия сплава после термоманитной обработки на основе модели Хэма.

Обнаруженный в [1] отрицательный магнитоэластический эффект в совокупности с данными, представленными в настоящей статье, показывает перспективность использования целенаправленного легирования для повышения прочности материалов, предназначенных для работы в магнитных полях. С другой стороны, многообещающими представляются возможности, связанные с оптимизацией процессов обработки материалов на основе регулирования их пластичности с помощью внешних магнитных полей.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 3. С. 18.
2. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Материаловедение. 2005. № 11. С. 2.
3. Осинская Ю.В., Покоев А.В., Петров С.С., Рунов В.В. // Физика твердого тела. 2010. № Т. 52. № 3. С. 486.
4. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петр-жик Е.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 838.
5. Моргунов Р.Б. // Вестник РФФИ. 2003. № 2. С. 19.
6. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Природа. 2003. № 8. С. 49.
7. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 230 с.
8. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980, 244 с.

9. Тофнениц Р.Л. Разупрочняющие процессы в стареющих сплавах. Минск: Наука и техника, 1979. 184 с.
10. Патент 2401879 (РФ). Способ терромагнитной обработки деталей из бериллиевой бронзы. / Самарский государственный университет. Покоев А.В., Осинская Ю.В. // Б.И. 2010.
11. Физика металлов. Раздел: Физические свойства металлов и сплавов. Лабораторный практикум. Москва: МИСиС, 2000. 202 с.
12. Таблицы физических величин. Справочник. // Ред. Киконин И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
13. Цветные металлы и сплавы, применяемые в электронной промышленности. Справочник. // Научно-исследовательский институт, 1972. 125 с.
14. Пастухова Ж.П., Васильев Н.М. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1979. № 9. С. 49.
15. Гитгарц М.И., Толстой А.В. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. Вып. 2. С. 445.
16. Гитгарц М.И., Толстой А.В. // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 67. Вып. 3. С. 547.
17. Кондратьев В.В., Устюгов Ю.М. // Физика металлов и металловедение. 1993. Т. 76. Вып. 5. С. 51.
18. Чернякова Л.Е., Пацка Р.Ф., Воронцов Н.М. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. Вып. 2. С. 575.
19. Ham F.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. P. 335–351.

Influence of the Constant Magnetic Field on the Density of an Aging Alloy of Beryllium Bronze BrB-2

Yu. V. Osinskaya^{1,*}, S. G. Magamedova¹, S. R. Makeev¹

¹Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, 443086 Russia

*e-mail: oju76@mail.ru

This paper presents the main experimental results of measuring the density of beryllium bronze BrB-2, aged in the constant magnetic field and in its absence, using the hydrostatic weighing method. The temperature and time dependences of the density of beryllium bronze BrB-2 during the decomposition of a supersaturated solid solution in a constant magnetic field of strength 557.2 kA/m were studied, at aging temperatures of 250, 300, 350 and 400°C and aging duration from 0 to 1 hour, and a comparative comparison analysis of their behavior with the corresponding microhardness dependencies was carried out. The correlation was discovered between the temperature and time dependences of the density and microhardness of beryllium bronze BrB-2, so at an aging temperature of 350°C a sharp maximum in the density of the alloy is observed, and similarly, at the same point the absolute maximum microhardness is achieved. In addition, it was found that the application of a constant magnetic field to the aging process under all heat treatment modes always leads to an increase in the density and microhardness of beryllium bronze BrB-2 compared to the density of the alloy aged in its absence. A physical interpretation is given to the observed facts and patterns. In the future, it is planned to find a correlating function between two independent measured characteristics – density and microhardness, which is important for solid state physics and materials science from a scientific and practical point of view.

Keywords: beryllium bronze BrB-2, aging, constant magnetic field, alloy density, magnetoplastic effect.