

УДК 539.2/6

## СМАЧИВАНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В СИСТЕМЕ Al–Mg И ФОРМИРОВАНИЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ В КОНТАКТЕ С РАСПЛАВОМ

© 2009 г. Б. Б. Страумал<sup>1</sup>, А. С. Горнакова<sup>1</sup>, А. А. Мазилкин<sup>1</sup>, А. Б. Страумал<sup>1</sup>,  
А. Н. Некрасов<sup>2</sup>, Е. П. Кондреев<sup>3</sup>, А. С. Сидоренко<sup>3</sup>, А. В. Сурду<sup>3</sup>

E-mail: a.str@bk.ru

Исследован процесс взаимодействия расплава, содержащего магний, с бором в условиях частичного и полного смачивания расплавом Al–Mg границ Al/Al. Исследования проведены на поликристаллах алюминия с содержанием магния 5, 10, 15, 18 и 25 мас. %. Соответственно концентрация магния в расплаве при температуре реакции отвечала линии ликвидуса на диаграмме Al–Mg и изменялась в пределах от 5 до 30 мас. % Mg. Полученные металломатричные структуры были изучены с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа и рентгеновской дифрактометрии. Продемонстрирована возможность синтеза диборида магния в контакте с расплавом, относительно бедным магнием (от 15 до 30 мас. % Mg).

### ВВЕДЕНИЕ

С тех пор как в 2001 г. было обнаружено, что диборид магния MgB<sub>2</sub> обладает температурой перехода в сверхпроводящее состояние 39 К [1], этот сверхпроводник успел занять важное место в технологии сверхпроводящих устройств. В настоящее время уже производится сверхпроводящая проволока на основе диборида магния длиной до нескольких километров. Диборид магния – хрупкое соединение, поэтому представляется весьма важным развитие фундаментальных основ разнообразных технологий, позволяющих создать пластичную металлическую матрицу, обладающую достаточной электропроводностью, внутри которой заключены каналы или прослойки, заполненные диборидом магния.

В настоящее время сверхпроводящие каналы из диборида магния либо формируются из порошка, синтезированного заранее, либо диборид магния синтезируется *in situ*. Во втором случае смесь бора и магния, будучи помещенной внутрь трубки из металла с достаточно высокой температурой плавления (медь, ниобий, железо и др.), реагирует при нагреве с образованием диборида магния. При этом изделие нагревают выше температуры плавления магния, и бор реагирует уже с магниевым расплавом. Однако у этого метода есть целый ряд существенных недостатков.

Во-первых, нагрев приходится производить до температуры выше температуры плавления магния, а она достаточно высока (650°C). Во-вторых, высокотемпературный синтез диборида магния производят обычно уже после раскатывания или

волочения металлического прутка или полосы, внутрь которых помещена реакционная смесь магний + бор. Поскольку магний имеет гексагональную кристаллическую решетку, его деформируемость невелика. Недавно был предложен оригинальный метод повышения деформируемости заготовок с металлической оболочкой, внутри которой находится реакционная смесь для синтеза диборида магния [2, 3].

В этом способе внутри механической оболочки до прокатки или волочения помещают не магний, а его сплав с примерно 12 мас. % лития. Этот сплав обладает уже объемно центрированной кристаллической решеткой и более пластичен, чем чистый магний. В этом способе бор реагирует не с расплавленным магнием, а с расплавом, в котором есть атомы как магния, так и лития. Тем не менее было показано [2, 3], что этот способ позволяет успешно синтезировать непрерывные сверхпроводящие слои диборида магния.

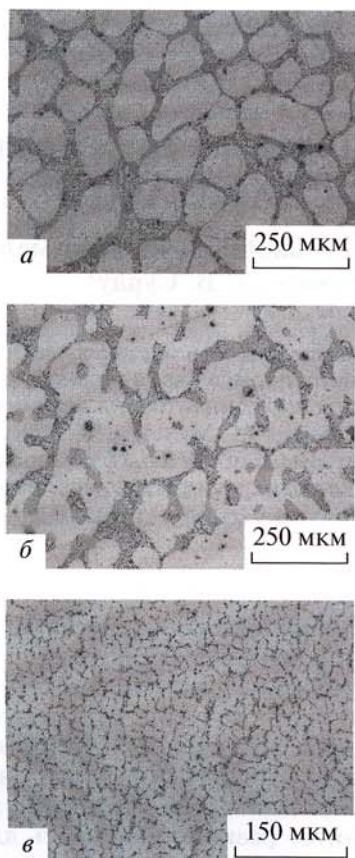
Мы предположили, что для синтеза диборида магния *in situ* можно использовать не только расплав чистого магния, но и расплавы, содержащие наряду с магнием другие элементы. Для создания композитов с пластичной металлической матрицей и сверхпроводящими прослойками на основе диборида магния можно также использовать недавно обнаруженное и подробно исследованное авторами проекта явление так называемого зернограничного смачивания.

Явление зернограничного смачивания состоит в том, что в целом ряде систем в двухфазной области фазовых диаграмм твердый раствор + расплав жидкая фаза может полностью смачивать границы зерен твердой фазы. В таком состоянии (рис. 1) жидкие прослойки в равновесии разделяют друг от друга зерна твердой фазы. Изменяя температуру, можно переходить от полного смачивания к ча-

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка.

<sup>2</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка.

<sup>3</sup> Институт электроники и промышленных технологий, Кишинев, Молдова.

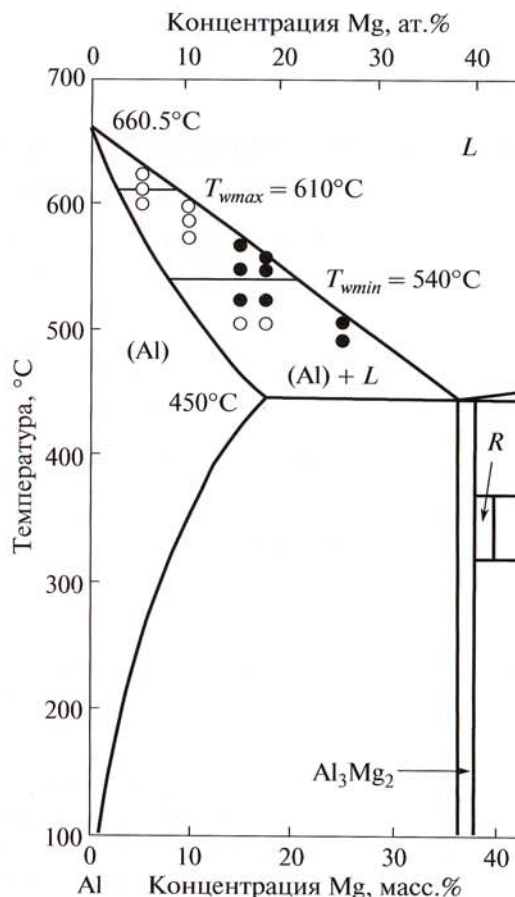


**Рис. 1.** Микроструктура поликристаллов сплавов Al–Mg, находящихся в двухфазной области ( $S + L$ ): *a* – Al – 10 мас. % Mg, 610°C, все границы зерен полностью смочены расплавом; *б* – Al – 10 мас. % Mg, 581°C, часть границ зерен полностью смочена, часть смочена неполностью; *в* – Al – 15 мас. % Mg, 490°C, в поликристалле нет полностью смоченных границ.

стичному и, таким образом, изменять морфологию жидких каналов в твердой матрице (рис. 1б, в). Такое явление, в частности, было обнаружено авторами в системе алюминий–магний [4, 5]. Таким образом, в определенном интервале температур сплав алюминий–магний может состоять из твердых зерен, бедных магнием, и прослоек или каналов расплава, богатого магнием. Идея данной работы состоит в том, что бор будет реагировать не с чистым магнием, а с таким композитом, в котором расплав алюминий–магний заключен между твердыми металлическими зернами, обладающими достаточной пластичностью.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов были приготовлены сплавы Al с различным содержанием магния: 5, 10, 15, 18 и 25 мас. %. Затем из сплава каждого состава были вырезаны цилиндрические об-



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма Al–Mg с линиями объемных фазовых переходов (жирные линии, [6]) и двумя конодами фазового перехода смачивания при  $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$  и  $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$  (сплошные тонкие линии). Темные точки – режимы отжига, приведших к формированию диборида магния, светлые точки – формирование диборида магния не наблюдалось.

разцы диаметром 7 мм и высотой 4 мм. В этих образцах были высверлены отверстия диаметром 2 мм, которые были заполнены порошком бора. Отжиги проводились в кварцевых ампулах, остаточное давление в которых составляло  $4 \times 10^{-4}$  Па. Образцы сплавов Al–Mg в контакте с порошком бора отжигались в двухфазной области (Al) + L объемной фазовой диаграммы при температурах ниже температуры ликвидуса в течение 60 мин. Температуры отжига показаны на рис. 2 кружками. После отжига образцы шлифовали и полировали. Структуру образцов изучали с помощью оптической микроскопии (микроскоп “Zeiss Axio-phot”) и сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп “Tescan Vega TS5130 MM”, оборудованный энергодисперсионным спектрометром “Oxford Instruments LINK”). Фазовый состав образцов изучали с помощью рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре “Siemens 500” (излучение  $\text{FeK}_\alpha$ ).

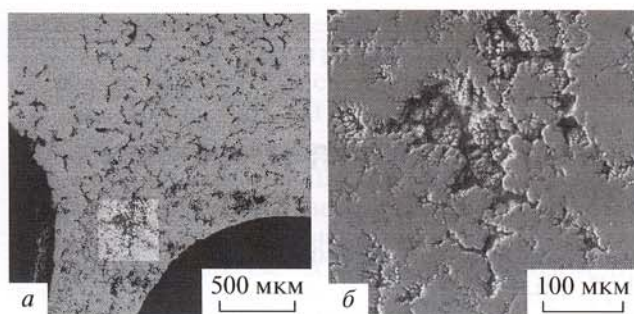


Рис. 3. Сплав Al–15 мас. % Mg с цилиндрическими отверстиями, заполненными бором для реакции с расплавом, содержащим магний, после отжига при 520°C. Видна система каналов по границам зерен в алюминиевой матрице, которые были заполнены расплавом до реакции с бором. Справа (б) – увеличенный участок, показанный светлым квадратом на левом снимке (а).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано, как влияет зернограничный фазовый переход смачивания на микроструктуру поликристаллов Al–Mg, находящихся в двухфазной области ( $S + L$ ), на примере сплавов Al–10 мас. % Mg и Al–15 мас. % Mg. Зерна фазы (Al), оставшиеся твердыми при температуре отжига, выглядят на шлифе светлыми. Участки образцов, бывшие расплавленными при температуре отжига, испытывали при закалке эвтектическое превращение  $L \rightarrow (Al) + (Zn)$  и выглядят на шлифе серыми. Так, при 610°C (рис. 1а) все границы полностью смочены расплавом. При 581°C (рис. 1б) часть границ зерен полностью смочена (около 26%), часть смочена неполностью, а при 490°C (рис. 1в) в поликристалле нет полностью смоченных границ. Ниже  $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$  в поликристаллах совсем нет границ зерен, полностью смоченных расплавом. В интервале между  $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$  и  $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$  доля полностью смоченных границ зерен постепенно растет с увеличением температуры от 0 до 100%, а выше  $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$  все границы смочены. Эти данные позволили построить на объемной фазовой диаграмме Al–Mg (рис. 2) коноды фазового перехода смачивания при  $T_{wmax} = 610^\circ\text{C}$  и  $T_{wmin} = 540^\circ\text{C}$  (сплошные тонкие линии).

Температуры отжига образцов Al–Mg в контакте с порошком бора показаны на рис. 2 кружками. Концентрация магния в расплаве при температуре реакции соответствовала линии ликвидуса на диаграмме Al–Mg и изменялась в пределах от 5 до 30 мас. % Mg. На рис. 3 показана типичная микроструктура образца после отжига в контакте с порошком бора. Видно, что расплав, богатый магнием, частично вытек из межзеренного пространства в отверстия, заполненные порошком бора. Результаты исследования рентгеновской дифракции (рис. 4), показали, что при реакции расплава, богатого магнием, с бором может образовываться ди-

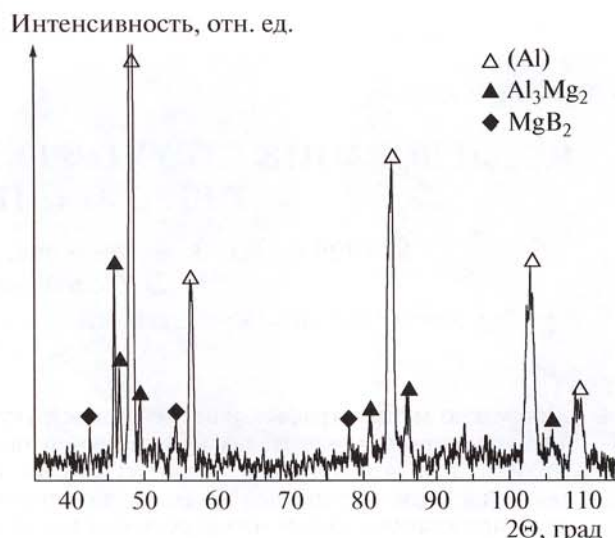


Рис. 4. Дифрактограмма сплава Al–25 мас. % Mg после реакции с бором при 500°C. (Al) – пики твердого раствора магния в алюминии с периодом решетки ~0.41 нм (соответствует концентрации 10.5 мас. % Mg по данным [7]).  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  – интерметаллид с кубической решеткой.  $\text{MgB}_2$  – диборид магния с гексагональной решеткой (пространственная группа  $P6mm$ ).

борид магния. На рис. 2 темными кружками показаны температуры отжига и состав образцов, где наблюдалось образование диборида магния в контакте с расплавом алюминий – магний. Видно, что образование диборида магния не наблюдалось при концентрации магния в расплаве ниже 15 мас. %. Таким образом, продемонстрирована возможность синтеза диборида магния в контакте с расплавом на основе алюминия, относительно бедным магнием (от 15 до 30 мас. % Mg). В дальнейших исследованиях нам предстоит оптимизировать условия процесса, чтобы увеличить выход реакции и добиться образования диборида магния при взаимодействии с расплавом, находящимся непосредственно между зернами твердой фазы, богатой алюминием.

Авторы благодарят РФФИ (проект № 08-08-90105) за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al. // Nature. 2001. V. 410. P. 63.
2. Togano K., Fujii H., Takeuchi T., Kumakura H. // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. P. 629.
3. Togano K., Fujii H., Takeuchi T., Kumakura H. // Ibid. 2007. P. 239.
4. Когтенкова О.А., Протасова С.Г., Страумал Б.Б., Лопес Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 9. С. 1324.
5. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.
6. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
7. Ellwood E.C. // J. Inst. Met. 1952. V. 80. P. 217.