

чем в 2 раза: с 70-90 до 35-50 мкм. Показатели относительного удлинения ЛАС АК12М2 после внепечной обработки сравнимы с показателями после флюсовой обработки (рис. 1, кривые 3, 4).

Выводы

Предложенная в работе [3] зависимость увеличения временного сопротивления разрыву ЛАС АК12М2 после его флюсового модифицирования комплексным модификатором (3) может использоваться в расчетах σ_B ЛАС АК12М2, модифицированных комплексным модификатором по внепечной технологии, которая, одновременно, способствует увеличению прочности и дисперсности первичного кремния и интерметаллидных фаз на 30-50 %.



Список литературы

1. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Теоретические основы влияния оксида скандия на флюсовое повышение химического и механического сопротивления литейных алюминиевых сплавов. Сообщение 1 // Процессы литья. - 2002. - № 3. - С. 43-51.
2. Сороченко В. Ф. Модель модифицирования литейных алюминиевых сплавов // Там же. - 2008. - № 6. - С. 38-43.
3. Сороченко В. Ф., Чернега Д. Ф., Кудь П. Д. Физико-химические основы повышения механического сопротивления сплава АК12М2, модифицированного комплексным модификатором. Сообщение 3 // Там же. - 2006. - № 3. - С. 26-31.
4. Грабовский В. М., Крентюк Я. В., Федченко Н. А. Улучшение качества алюминиевого сплава АК9Ч в результате комплексной обработки // Там же. - 2006. - № 3. - С. 31-37.
5. Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д. Об эффективности модифицирования литейных алюминиевых сплавов скандийсодержащими тугоплавкими соединениями // Там же. - 2001. - № 1. - С. 37-40.
6. Пат. 19599 Украина, МПК⁷ С22 С1/06, С22 В9/10. Спосіб модифікування алюмінієвих сплавів // Д. Ф. Чернега, В. Ф. Сороченко, П. Д. Кудь. - Оpubл. 15.12.2006, Бюл. № 12.
7. Гуляев Б. Б. Синтез сплавов (Основные принципы. Выбор компонентов). - М.: Металлургия, 1984. - 166 с.
8. Михаленков К. В., Моголатенко В. Г., Лисенко С. И. Формирование структуры алюминия, содержащего дисперсные частицы нитрида титана // Там же. - 2001. - № 1. - С. 41-47.
9. ГОСТ 5639-82 (СТ. СЭВ 1959-79). Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 32 с.

Поступила 27.10.2008

УДК 669.018:54-161:541.7

В. Л. Лахненко

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕХОДА СПЛАВОВ ИЗ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ

Показана эффективность использования метода синхронного термического анализа для определения параметров перехода сплавов из аморфного состояния в кристаллическое. На примере аморфного сплава на основе циркония продемонстрирована возможность определения количества остаточной аморфной фазы в сплавах после их термической обработки с помощью высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии.

Показана ефективність використання методу синхронного термічного аналізу для визначення параметрів переходу сплавів з аморфного стану в кристалічний. На прикладі аморфного

Кристаллизация и структурообразование сплавов

сплаву на основі цирконію продемонстровано можливість визначення кількості залишкової аморфної фази в сплавах після їх термічної обробки за допомогою високоточної диференційної скануючої калориметрії.

Efficiency of the use the method of the synchronous thermal analysis for determination of parametres of transition of alloys from amorphous into crystalline condition has been shown. On example of zirconium based amorphous alloy the possibility of the determination by the method of high-precision differential scanning calorimetry of quantity of remaining amorphous phase in alloys after their heat-treatment have been demonstrated.

Ключевые слова: синхронный термический анализ, аморфные сплавы, термообработка, цирконий, кристаллизация.

Синхронный термический анализ (СТА) подразумевает комбинацию двух и более методов исследования, реализуемых одновременно на одном образце. Наиболее распространенным вариантом СТА является сочетание термогравиметрии (ТГ) с дифференциально-термическим анализом (ДТА) либо дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Принципиальная схема такого СТА показана на рис. 1.

Главное преимущество СТА состоит в том, что изменение массы и тепловые эффекты измеряются на одном образце одновременно. Такой подход обеспечивает сравнимость полученных результатов за счет устранения влияния таких факторов, как неоднородность материала, условия проведения эксперимента, подготовка образцов и др. Кроме того, сочетание ТГ и ДСК обеспечивает более точное определение значений энтальпий, поскольку в любой момент эксперимента известна фактическая масса образца. Помимо этого, метод СТА позволяет экономить время и материал образцов, что особенно важно, если количество исследуемого вещества ограничено, а также при работе с дорогостоящими или дефицитными материалами.

Возможности синхронного анализа удобно рассмотреть на примере разложения кристаллогидрата оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при его нагреве с относительно малой

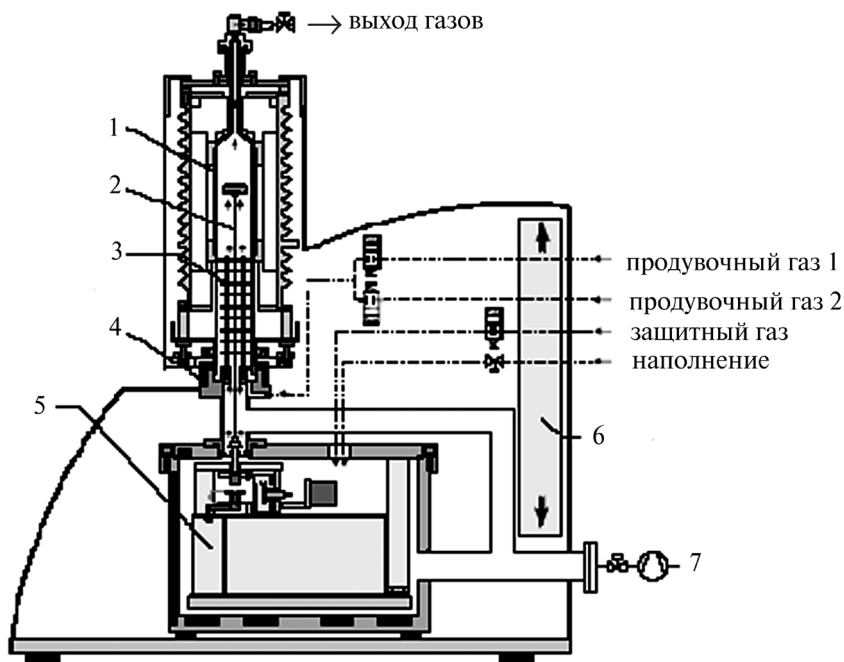


Рис. 1. Принципиальная схема синхронного термического анализатора STA 449F1 фирмы NETZSCH: 1 – нагревательный элемент; 2 – прободержатель; 3 – защитные экраны от теплового излучения; 4 – система термостатирования; 5 – система весов; 6 – механизированный подъемник печи; 7 – система вакуумирования

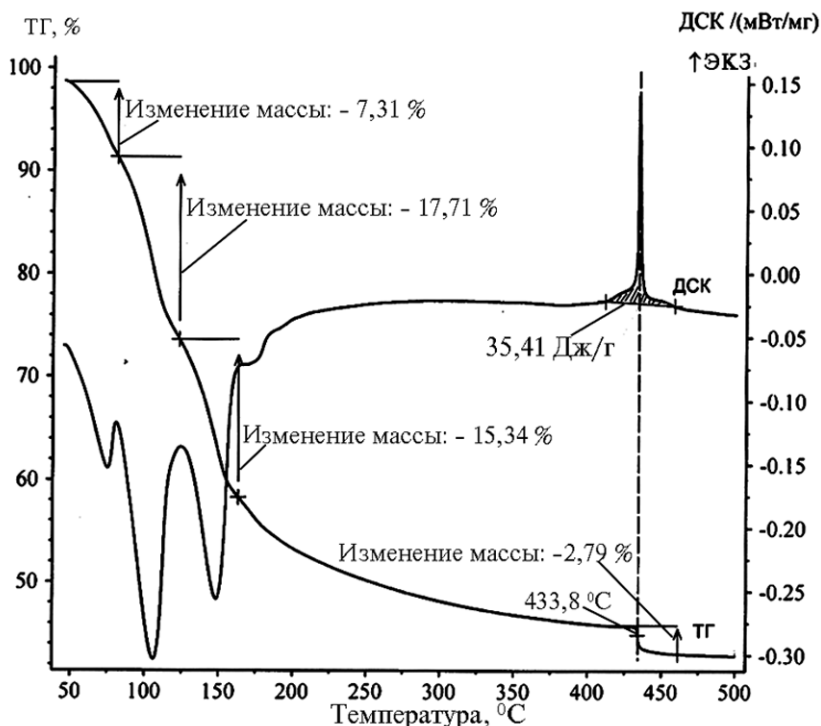
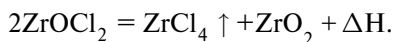


Рис. 2. Результаты синхронного термического анализа разложения оксихлорида циркония при скорости нагрева 1 К/мин

скоростью (1 К/мин). Результаты проведенного СТА представлены на рис. 2. Первый пик на кривой ДСК показывает поглощение тепла из-за испарения адсорбированной влаги при сушке порошка в начальной стадии нагрева (примерно до 80 °С). При этом наблюдается потеря 7,3 % массы вещества (кривая ТГ). По потерянной на этом этапе массе можно судить об исходной влажности исследуемого порошка. При дальнейшем нагреве оксихлорида циркония происходит поэтапная потеря им кристаллической влаги, вначале 6 молекул, затем еще 2 [1]. Этот процесс отражен на рисунке в виде второго и третьего пиков на кривой ДСК и соответствующего изменения массы. Последующий нагрев безводного $ZrOCl_2$ приводит к его разложению с выделением тепла и газообразного $ZrCl_4$ согласно уравнению



Выделение тепла зафиксировано на кривой ДСК в виде соответствующего экзотермического пика при температуре около 430 °С, а выделение газообразного хлорида циркония отражено на кривой ТГ как скачкообразное уменьшение массы при той же температуре. Таким образом, метод СТА позволяет не только количественно определить тепловые эффекты и соответствующие им температурные показатели, но и сопоставить результаты термического анализа с изменением массы образца, что дает возможность более полно изучить процессы, происходящие в исследуемом материале.

Метод СТА (ТГ + ДСК) применяли для изучения процессов перехода в кристаллическое состояние аморфных сплавов на основе циркония. Для реализации метода использовали прибор STA 449F1 немецкой фирмы NETZSCH, который позволяет проводить исследование при температуре до 1500 °С в инертной, окислительной либо восстановительной атмосферах, при этом атмосфера может быть как статической, так и динамической. Точность измерения температур составляет 1,5 °С. Прибор снабжен автоматической системой вакуумирования и встроенным контроллером газового потока на 2 продувочных и 1 защитный газ.

Эксперименты проводятся в автоматическом режиме. Все текущие параметры эксперимента фиксируются и сохраняются в цифровом виде. Обработка полученных экспериментальных данных проводится с помощью специального программного обеспечения. При проведении экспериментов скорости нагрева и охлаждения исследуемого образца варьируются в пределах от 0,01 до 50 К/мин. Термовесы позволяют во время эксперимента определять текущую массу образца с точностью $1 \cdot 10^{-7}$ г, при этом максимальная допустимая масса образца составляет 5 г. Регистрация сигнала ДСК проводится с разрешением < 1 мкВт. Диапазон измерения энтальпии составляет от 1 до 30000 Дж/г, а теплоемкости соответственно от 10 до 5000 Дж/(кг · К). При этом обеспечивается точность определения энтальпии и теплоемкости на уровне ± 3 %.

Высокая чувствительность ДСК позволяет, с одной стороны, обнаруживать даже незначительные тепловые эффекты, возникающие в материале при нагревании или охлаждении, с другой стороны, фиксировать изменения теплофизических свойств исследуемого материала, что исключительно важно при решении поставленной нами задачи. Так, при нагревании аморфных сплавов можно определить не только температуры и теплоты кристаллизации, отображаемые соответствующими пиками, но также температурный интервал стеклования сплава, проявляющийся в виде перегиба на кривой ДСК, соответствующего изменению его теплоемкости (рис. 3). Полученные таким образом значения температуры стеклования ($T_g = 387,1$ °С), температуры начала кристаллизации ($T_x = 438,1$ °С) и теплоты кристаллизации ($\Delta H_x = 86$ Дж/г) хорошо согласуются с литературными данными [2-4].

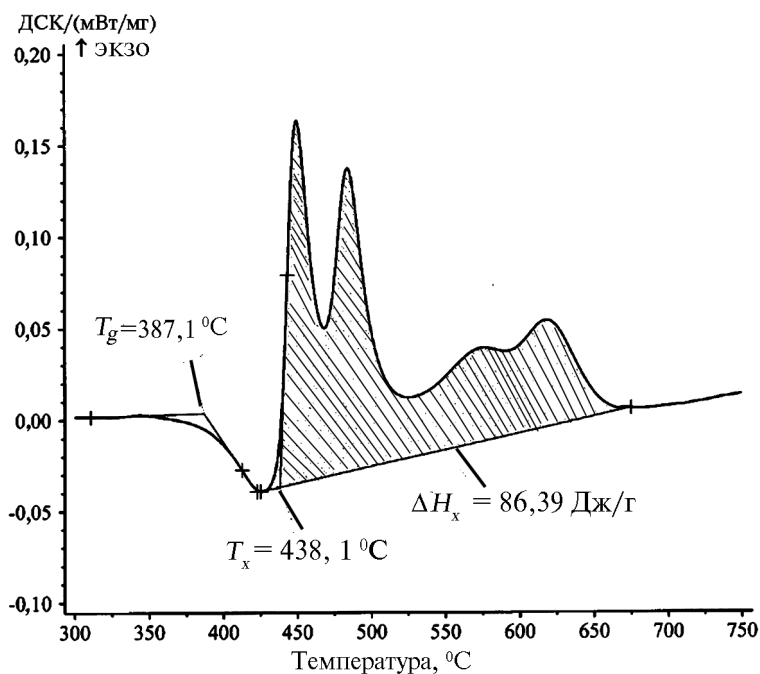


Рис. 3. Определение по ДСК-кривой параметров кристаллизации аморфного сплава $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ при скорости нагрева 10 К/мин

Известно, что одним из методов получения наноматериалов является термическая обработка аморфных сплавов [4-6], в результате которой они частично или полностью переходят из аморфного состояния в наноструктурное. Для успешной разработки подобных технологий необходимо всестороннее исследование процесса кристаллизации исходных аморфных сплавов, изучение влияния на этот процесс различных факторов. Высокоточная ДСК позволяет контролировать важнейший параметр этого процесса – остаточное количество в сплаве аморфной фазы. Поскольку величина теплового эффекта кристаллизации частично аморфного сплава прямо пропорциональна количеству имеющейся аморфной фазы, о степени аморфности сплава можно судить по величине тепловых

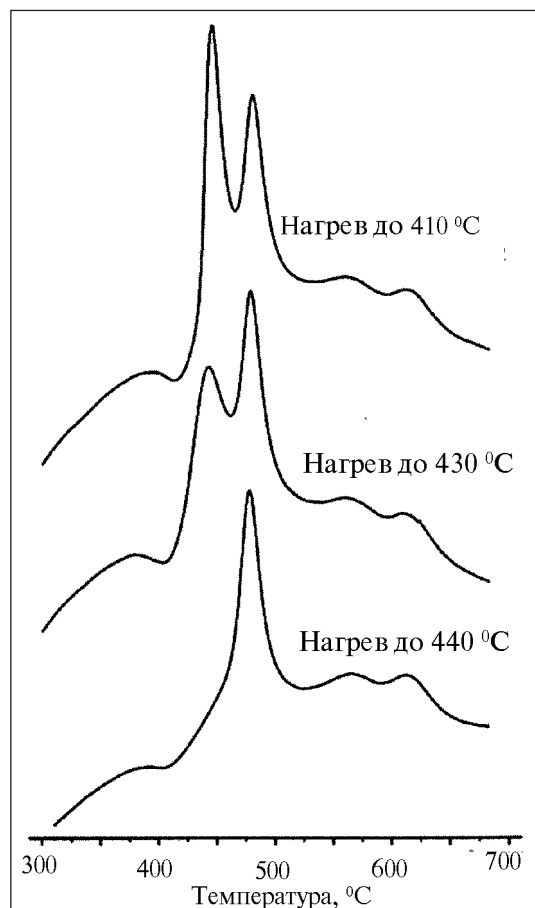


Рис. 4. Характерные ДСК-кривые кристаллизации нагреваемого со скоростью 10 К/мин аморфного сплава $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9.5}Nb_{0.5}$, прошедшего предварительную термическую обработку при температурах 410, 430 и 440 °С без изотермической выдержки

эффектов кристаллизации. Дозированный нагрев аморфных образцов приводит к частичной кристаллизации сплава, что при его последующем исследовании отражается на кривых ДСК (рис. 4, 5). Предварительный нагрев сплава $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9.5}Nb_{0.5}$ до температуры 430 °С приводит к заметному уменьшению, а до 440 °С - практически к полному исчезновению на ДСК-кривой пика, соответствующего первой стадии кристаллизации сплава (рис. 4). Аналогичный эффект достигается при изотермической выдержке образцов сплава при температуре 410 °С. Выдержка в течение 5-20 мин приводит к постепенному уменьшению, а в течение 30-60 мин - полному исчезновению первого пика кристаллизации (рис. 5). Соответственно, количество остаточной аморфной фазы уменьшается с

повышением температуры предварительного нагрева образцов и времени их выдержки при заданной температуре (таблица). Установление закономерностей в изменении доли остаточной аморфной фазы в термически обработанных аморфных сплавах позволяет

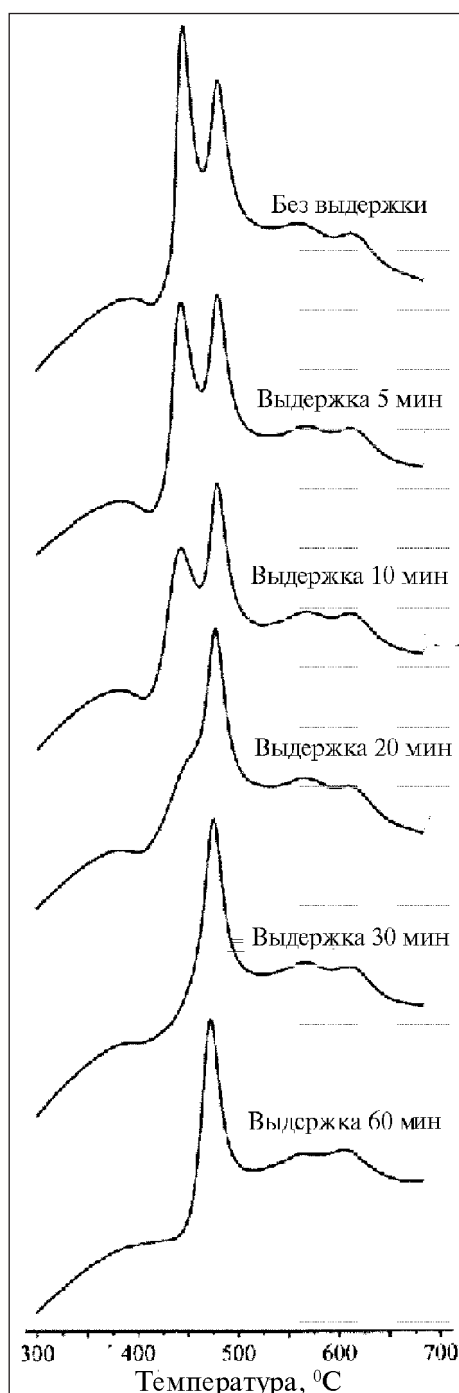


Рис. 5. Характерные ДСК-кривые кристаллизации нагреваемого со скоростью 10 К/мин аморфного сплава $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9.5}Nb_{0.5}$, прошедшего предварительную термическую обработку при температуре 410 °С с изотермической выдержкой различной продолжительности

Тепловой эффект перехода сплава $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{9,5}Nb_{0,5}$ из аморфного состояния в кристаллическое при нагреве со скоростью 10 К/мин в зависимости от режимов предварительной термической обработки

Режимы термической обработки		Теплота кристаллизации, Дж/г	Доля от теплоты кристаллизации сплава без термической обработки, %
температура нагрева, °С	время выдержки, мин		
410	0	83,2	96,3
410	5	75,4	87,3
410	10	71,1	82,3
410	20	66,1	76,5
410	30	57,8	66,9
410	60	50,9	58,9
430	0	73,7	85,3

подобрать нужные режимы термообработки для управления структурой наноматериалов, получаемых путем термической обработки аморфных сплавов.

На рис. 6 показаны результаты синхронного термического анализа аморфного сплава на основе циркония. Образец сплава нагревался в динамической (40 мл/мин) атмосфере высокочистого аргона со скоростью 1 К/мин. Следует отметить, что ввиду высокой активности сплавов на основе циркония при их нагреве даже в среде высокочистого инертного газа происходит их окисление. Это выражается в появлении цветов «побежалости» на образцах после эксперимента и некотором приращении их массы. Кривую ТГ (рис. 6) можно условно разделить на три участка: участок, на котором масса образца практически не меняется; участок умеренного увеличения массы; участок интенсивного увеличения массы. Сопоставление результатов термогравиметрического анализа с данными дифференциальной сканирующей калориметрии показывает, что начало приращения массы образца

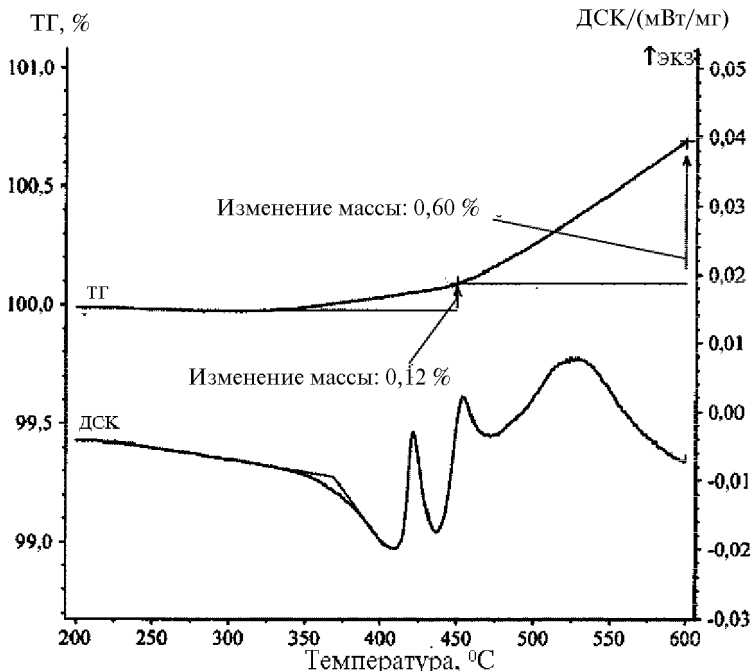


Рис. 6. Результаты синхронного термического анализа аморфного сплава на основе циркония при скорости нагрева 1 К/мин

(см. кривую ТГ) совпадает с достижением температуры стеклования сплава, зафиксированном в виде соответствующего перегиба ДСК-кривой, а увеличение интенсивности прироста массы происходит тогда, когда сплав переходит в кристаллическое состояние (рис. 6). Следовательно, можно заключить, что сплав на основе циркония в аморфном состоянии в данных условиях практически не проявляет химическую активность даже при повышении температуры, его заметное окисление начинается только после достижения температуры стеклования, что можно объяснить резким увеличением подвижности атомов, сопровождающим процесс перехода сплава в область сверхпластичности. После кристаллизации сплава процесс окисления проходит еще более интенсивно.

Таким образом, применение синхронного термического анализа, включающего высокоточную дифференциальную сканирующую калориметрию, открывает новые возможности в исследовании процессов перехода сплавов из аморфного состояния в наноструктурное и кристаллическое, существенно расширяет круг постановки задач исследования в этой области. Результаты СТА могут быть использованы при разработке технологии получения наноматериалов, облегчают поиск эффективных методов управления их структурой.



Список литературы

1. Некрасов Б. В. Основы общей химии. - М.: Химия, 1973. - Т. 1. - 656 с.
2. Смирнов О. М., Портной В. К., Пустовалова И. В., Шматков М. В. Реологическое поведение объемно-аморфных сплавов на основе циркония // Цв. металлы. - 2005. - № 1. - С. 78-80.
3. Saida J., M. Matsuhide M., Inoue A. Stability of supercooled liquid and transformation behavior in Zr-based glassy alloys // Materials Transactions. - 2002. - Vol. 43, № 8. - P. 1937-1946.
4. Xing L.Q., Eckert J., Loser W., Schultz. L. High-strength materials produced by precipitation of icosahedral quasicrystals in bulk Zr-Ti-Cu-Ni-Al amorphous alloys // Appl. Phys. Lett. - 1999. - Vol. 74, № 5. - P. 664-666.
5. Ковнеристый Ю. К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // Металловедение и терм. обраб. металлов. - 2005. - № 7. - С. 14-16.
6. Inoue A., Fan C., Saida J., Zhang T. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles // Science and Technology of Advanced Materials. - 2000. - № 1. - P. 73-86.

Поступила 12.06.2009

Вниманию авторов!

С 2009 г. в соответствии с требованиями ВАКа все статьи, поступающие в редакции научных журналов, должны обязательно проходить рецензирование, иметь аннотации и ключевые слова на русском, украинском и английском языках. Объем статьи — не более 10 стр., рисунков — не более 5.

Статьи в редакции поступают как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов — формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.