

## *Використання комбінованого диференціально-термічного аналізу для дослідження теплових ефектів малої інтенсивності в сплавах*

О. А. Щерецький, доктор технічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

*Показано можливість використання комбінованого диференціально-термічного аналізу для дослідження незначних теплових ефектів, розтягнених в часі, які не фіксуються класичними методами. Досліджено структурні перетворення при термічній обробці сплавів на основі алюмінію.*

При створенні нових металевих матеріалів і технологій їх виробництва важливо знати і контролювати всі структурні і фазові перетворення, які можуть відбуватися з матеріалом за тих чи інших умов. На сьогодні немає єдиного універсального методу, який давав би таку можливість. Тому найчастіше для дослідження структурних і фазових перетворень при нагріванні та охолодженні використовують диференціально-термічний аналіз (ДТА), диференціальну скануючу калориметрію (ДСК), та більш універсальний метод – синхронний термічний аналіз (СТА), який додатково включає ще і термогравіметрію (ТГ). Метод синхронного термічного аналізу дає можливість поєднати два методи – термогравіметрію і диференціальну скануючу калориметрію. Перевага СТА полягає в тому, що зміну маси і теплові ефекти вимірюють на одному зразку одночасно. Це забезпечує можливість порівнювати отримані результати усуненням впливу неоднорідності матеріалу, умов проведення експерименту, підготовки зразків та інші. Крім того, забезпечується більш точне визначення величин теплоємності та ентальпії, оскільки у будь-який момент експерименту відома фактична маса зразка. Цей метод дозволяє не лише кількісно визначати теплові ефекти та відповідні їм температурні показники, але і порівнювати результати термічного аналізу з зміною маси зразка, що дозволяє контролювати процеси сушки, окислення, розкладання і випаровування зразків в процесі експерименту та враховувати їх вплив на теплові ефекти.

На жаль класичний метод СТА має також ряд обмежень і не всі структурні та фазові перетворення в металах і сплавах можливо досліджувати при його використанні. Класичний метод СТА погано або взагалі не фіксує процеси, тривалі у часі, або такі, що супроводжуються різкою зміною теплофізичних характеристик, наприклад, гомогенізація, рекристалізація, структурна релаксація, розпад твердих розчинів, перехід метастабільних фаз в стабільні.

Виходячи з цього для дослідження вказаних процесів був вдосконалений метод СТА за рахунок використання комбінованої методики диференціально-термічного аналізу.

Для цього був використаний синхронний термічний аналізатор STA 449F1 Jupiter фірми NETZSCH (Німеччина). Термоаналізатор дозволяє проводити дослідження в двох режимах: «зразок», без врахування теплофізичних характеристик тигельної системи та «зразок з корекцією» з врахуванням теплофізичних характеристик тигля. В режимі «зразок» дослідження проводяться в порівнянні з інертним еталоном, близьким за теплофізичними характеристиками до зразка, що досліджується. Для проведення досліджень в режимі «зразок з корекцією» попередньо необхідно дослідити зміну теплоємності тигельної системи та еталону в тих же умовах (атмосфера, швидкість нагрівання, температурний інтервал), в яких планується досліджувати зразок, а потім прилад автоматично враховує ці показники під час вимірів. Таким чином вдається усунути вплив тигля та, частково, еталону на результати досліджень. Підібрати ідеальний еталон практично неможливо, навіть якщо в якості еталону використовувати термооброблений зразок (структурні зміни в якому уже не відбувається) з того самого матеріалу, як і зразок що досліджується. За рахунок різної ваги, форми, розташування в тиглі вплив еталону буде відчутним, що призводить до нахилу базової лінії та нелінійності кривих ДСК. Як приклад розглянемо структурні зміни в процесі термічної обробки водорозпиленого порошку чистого алюмінію марки А99 в інтервалі температур 50 – 600 °С. Для отримання порошків розплав алюмінію перегрівали до температури 1200 °С і розпилювали струменями спеціально підготовленої води під високим тиском (150 ат). Воду охолоджували до температури + 6 °С та додавали спеціальний інгібітор, щоб запобігти взаємодії розплавленого алюмінію з водою. Вміст кисню в розпилених водою порошках залежав від їх гранулометричного складу, збільшуючись від 0,3 до 0,6 – 0,8 % (по масі) при зменшенні розміру металевих часток від 100 до 40 мкм. [1]. СТА дослідження проводили в тиглях з чистого алюмінію в постійному потоці аргону, швидкість якого становила 40 мл/хв. Для вимірювань використовували тримаць зразку, оснащений термопарою ХА, точність вимірювання температур складала  $\pm 0,5$  °С. Швидкість нагрівання та охолодження становила 10 °С/хв. Перед проведенням досліджень прилад калібрували за еталонними речовинами згідно інструкції до приладу. Як відомо з літературних даних [2] при нагріванні алюмінієвого порошку в інтервалі температур 30 – 600 °С відбуваються процеси гомогенізації, реорганізації дислокацій та рекристалізації, але на кривих ДСК, одержаних за стандартною методикою, вони не фіксуються (рис. 1, криві 1, 3). Крива ТГ вказує (рис. 1, крива 2) на невелике

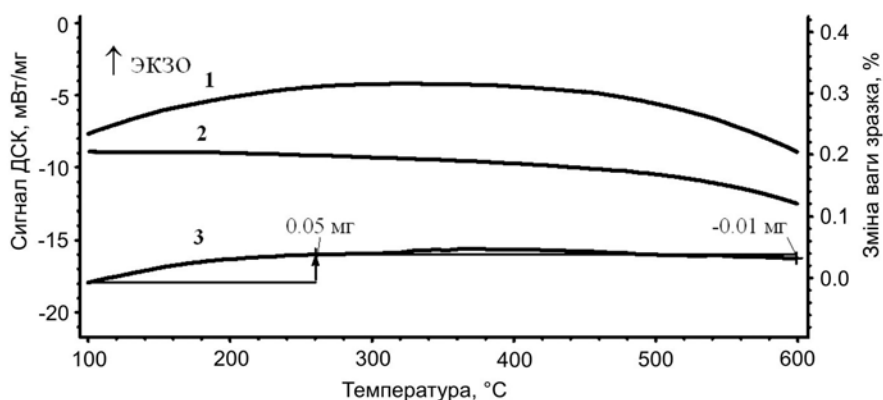


Рис. 1. Термограми синхронного термічного аналізу водорозпиленого порошку алюмінію. 1 – крива ДСК одержана в режимі «зразок», 2 – крива ДСК одержана в режимі «зразок з корекцією», 3 – крива гравіметрії.

окислення (спостерігається приріст маси зразка), яке активніше в інтервалі температур 150 – 300 °С, процес окислення на кривих ДСК також не фіксується.

Для дослідження вказаних структурних перетворень та досягнення максимальної чутливості вимірювань і забезпечення повторюваності результатів була розроблена спеціальна методика вимірів і обробки результатів, яка включає два етапи: 1 етап – три цикли нагрівання і охолодження зразка зі швидкістю 10 °С/хв, не виймаючи його із приладу; 2 – математичне оброблення кривих ДСК: віднімання кривої ДСК другого нагріву від кривої ДСК першого нагріву та кривої ДСК третього нагріву від другого. Одержана результуюча крива ДСК є результатом віднімання кривої термообробленого зразка від кривої вихідного зразка, таким чином зразок виступає ідеальним «еталоном» сам для себе, це і дозволяє значно підвищити чутливість диференціального термічного аналізу. Результуючі криві ДСК нагрівання водорозпиленого порошку алюмінію марки А99 приведені на рис. 2: крива 1 – результат віднімання кривої ДСК другого нагріву від кривої першого нагріву; крива 2 – результат віднімання кривої ДСК третього нагріву від другого. Для математичного віднімання кривих ДСК можна використати будь-яку програму, наприклад: «Excel», «Matlab», «Proteus», «Origin» та інші. В даній роботі використовували програму «Proteus». Як видно з наведених результатів, якщо із зразком в процесі нагрівання не відбувається ніяких змін (другий та третій нагрів порошку алюмінію), результуюча крива ДСК має вигляд горизонтальної лінії (крива 2, рис. 2). У випадку навіть незначних змін теплоємності, виділення чи поглинання тепла в процесі нагрівання зразка на результуючій кривій ДСК будуть фіксуватись відповідні ефекти (крива 1, рис. 2, перший нагрів порошку алюмінію).

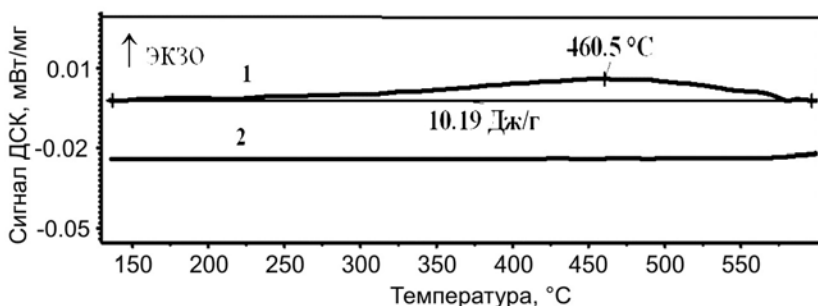


Рис. 2. Термограми комбінованого диференціально-термічного аналізу водорозпиленого порошку алюмінію. 1 – перше нагрівання, 2 – друге нагрівання.

Крива ДСК водорозпиленого порошку алюмінію (рис. 2, крива 1) має складний характер. Видно, що при нагріванні одночасно відбувається декілька екзотермічних процесів. Перший розтягнутий пік при температурі 150 – 300 °С скоріше за все відповідає за окислення алюмінієвого порошку, яке фіксується на ТГ кривій (рис. 1, крива 2). Другий пік з максимумом при температурі 460,5 °С пов'язаний із фазовими та структурними перетвореннями в алюмінієвій матриці. Як відомо виділення тепла в даному випадку може відбуватися внаслідок процесів гомогенізації, реорганізації дислокацій та рекристалізації [2 – 4].

Використовуючи комбіновану методику СТА було досліджено розпад твердого розчину алюмінію у водорозпиленому порошку сплаву Al<sub>2</sub>5Zr. За рахунок високих швидкостей охолодження при одержанні порошку Al<sub>2</sub>5Zr (10<sup>5</sup> °С/с) був отриманий пересичений твердий розчин цирконію в алюмінії. Відомо, що розпад такого твердого

розчину відбувається в кілька етапів: спочатку виділяється метастабільний інтерметалід  $Al_3Zr$  з кубічною кристалічною ґраткою; потім він перетворюється у стабільну сполуку з тетрагональною кристалічною ґраткою, перехідні зони Гіньє-Престона при цьому не утворюються [5]. Результати досліджень цього процесу за комбінованою методикою СТА наведені на рис. 3. Крива 1 (перший нагрів порошку) показує, що процес розпаду твердого розчину алюмінію екзотермічний та багатостадійний. Криву ДСК можливо поділити на три ділянки: 150 – 300 °С – окислення порошку; 300 – 450 °С з максимумом при 403,6 °С – виділення метастабільного інтерметаліду  $Al_3Zr$ ; вище 450 °С – повільне перетворення метастабільної фази  $Al_3Zr$  в стабільний інтерметалід. При другому нагріві порошку (крива 2) спостерігається невелика зміна теплоємності при температурі вище 500 °С. Це вказує на те, що за час першого нагріву процес розпаду твердого розчину пройшов не до кінця. Одержані результати підтверджені рентгенофазовими дослідженнями (рис. 4).

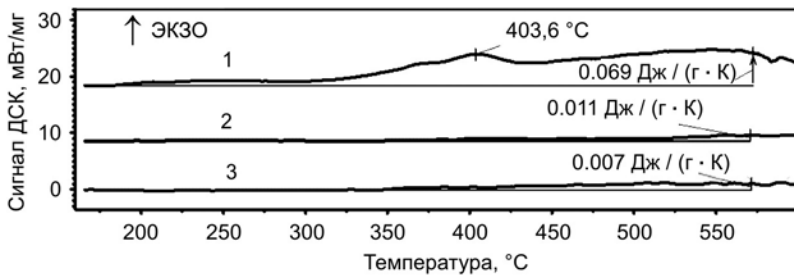


Рис. 3. Термограми комбінованого диференціально-термічного аналізу водорозпиленого порошку  $Al_{2,5}Zr$ . 1 – перше нагрівання, 2 – друге нагрівання, 3 – третє нагрівання.

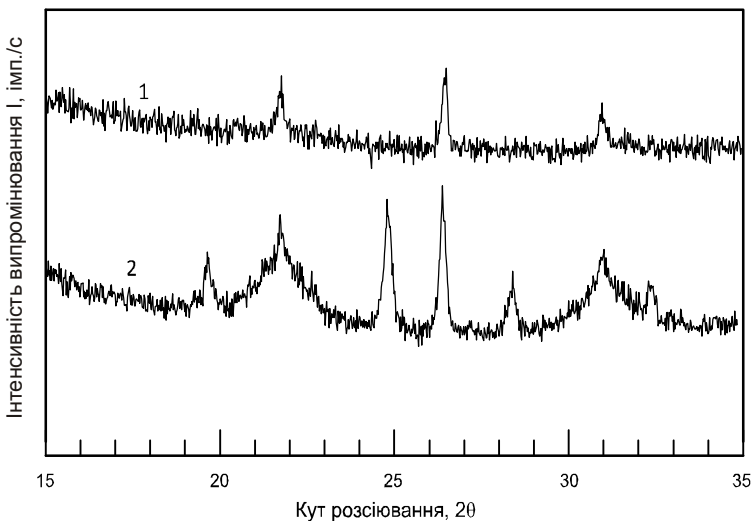


Рис. 4. Рентгенограма водорозпиленого порошку  $Al_{2,5}Zr$  до термічної обробки (1) та після термічної обробки (2) при температурі 460 °С.

Таким чином розроблена методика комбінованого диференціального термічного аналізу дозволяє виявляти і досліджувати незначні теплові ефекти, розтягнені в часі, які не фіксуються класичним методом СТА. Такі дослідження дозволяють визначити стадійність та температурні параметри процесів гомогенізації, рекристалізації, структурної релаксації, розпаду твердих розчинів, переходу метастабільних фаз у стабільні.

## Література

1. Патент 2078427 Россия, В22F9/08. Способ получения порошков алюминия и его сплавов. О. Д. Нейков, В. Г. Калинин, А. Ф. Леднянский, Г. И. Васильева. – Заявлено 15.12.1994. Бюллетень № 12. – 1997.
2. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М: МИСИС, 2005. – 432 с.
3. Benchabane G., Boumerzoug Z., Thibon I. Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness. // *Materials Characterization*. – 2008. – 59. – P. 1425 – 1428.
4. Takata N., Yamada K., Ikeda K. Annealing behavior and recrystallised texture in ARB processed copper. // *Materials science Forum*. – 2006. – 503. – P. 919 – 924.
5. Добаткин В. И., Елагин В. И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. – М.: Металлургия, 1981. – 176 с.

Одержано 20.06.12

**А. А. Щерецкий**

### **Использование комбинированного дифференциально-термического анализа для исследования тепловых эффектов малой интенсивности в сплавах**

#### **Резюме**

Показана возможность использования комбинированного дифференциально-термического анализа для исследования незначительных тепловых эффектов, растянутых во времени, которые не фиксируются классическими методами. Исследованы структурные превращения при термической обработке сплавов на основе алюминия.

**A. A. Shcheretsky**

### **Application of combined differential thermal analysis for exploration of structural and phase transformation of minor thermal effects in alloys**

#### **Summary**

The application possibility of combined differential thermal analysis for investigation of minor thermal effects, that can't be recorded by classic DTA methods is shown. The structural transformations at thermal treatment of aluminum alloys are explored.