

Исследование фазовых превращений в стареющих Ni- Al сплавах методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

77-30569/341866

02, февраль 2012

Курихина Т. В., Симонов В. Н.

УДК 544-971.2

МГТУ им. Н.Э.Баумана

tatiana_valer@inbox.ru

Введение

В твердых растворах металлических сплавов распределение атомов по узлам кристаллической решетки всегда в той или иной степени хаотично, не упорядочено. Однако степень этой хаотичности существенно меняется при изменении температуры и состава сплава. В процессе старения в сплавах появляется тенденция к упорядоченному регулярному расположению атомов в кристаллической решетке. При этом распределение атомов по узлам перестает быть хаотичным и решетка распадается на несколько подрешеток i с различными вероятностями заполнения w_i [1]. Распад пересыщенного твердого раствора сопровождается образованием и ростом зародышей - частиц фазы Ni_3Al . Дифференциальная сканирующая калориметрия позволяет определить число стадий превращения при старении сплава Ni-Al (7 % Al по массе), величину энтальпии фазового превращения, время начала и конца фазового перехода.

1. Методика эксперимента

Исследование фазовых превращений стареющих никелевых сплавов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на экспериментальных образцах сплава Ni-Al (7 % Al, 93 %Ni по массе). Для исследований готовили образцы размерами $d=5$ мм, $h=2$ мм методом электроэрозионного резанья. Данный метод резанья, позволяет проводить тонкие распилы образцов заданной толщины до 10 мкм независимо от твердости заготовки, при этом структура не изменяется. Средняя масса образца $m=42,83$ мг. Предварительно проводили закалку при $t=1100$ °C. Нагревали сплав выше линии переменной растворимости, для полного растворения Ni_3Al фазы. Охлаждение образцов осуществляли в воде $t=20$ °C.

Прибор DSC 404 F1 Pegasus®- высокотемпературный калориметр был использован для определения тепловых эффектов. Исследуемый образец вначале нагревали в вакууме со скоростью 5° C/мин до $t=650$ °C, далее проводили изотермическую выдержку при $t=650$ °C в

течении $\tau = 300$ мин. Перед измерением образец поместили в тигель, затем тигель образца и пустой тигель эталона установили в измерительную ячейку калориметра. Эталон - термически стабильный материал, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводились исследования. Во время измерения исходный образец и эталон нагревали по указанной выше программе. Результирующий сигнал - разность тепловых потоков записывается в виде кривой, анализ которой позволяет судить о фазовых превращениях, происходящих в образце. ДСК метод позволяет определить тепловые эффекты при фазовых превращениях, происходящих в сплаве при его нагревании. Одним из примеров фазового перехода является образование фазы Ni_3Al , которое рассмотрено в данной работе.

Схематичное изображение кривых ДСК показано на рисунке 1. Пик, направленный вверх, является эндотермическим (соответствует увеличению энтальпии), а пик направленный вниз - экзотермический. Площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии [2]

$$S = K \cdot \Delta H_m, \quad (1)$$

где ΔH_m - теплота фазового превращения, K – калибровочный коэффициент не зависит от температуры.

Калибровочный коэффициент служит для преобразования единиц площади в единицы количества тепла (Дж/г) и является коэффициентом преобразования электрической энергии в тепловую.

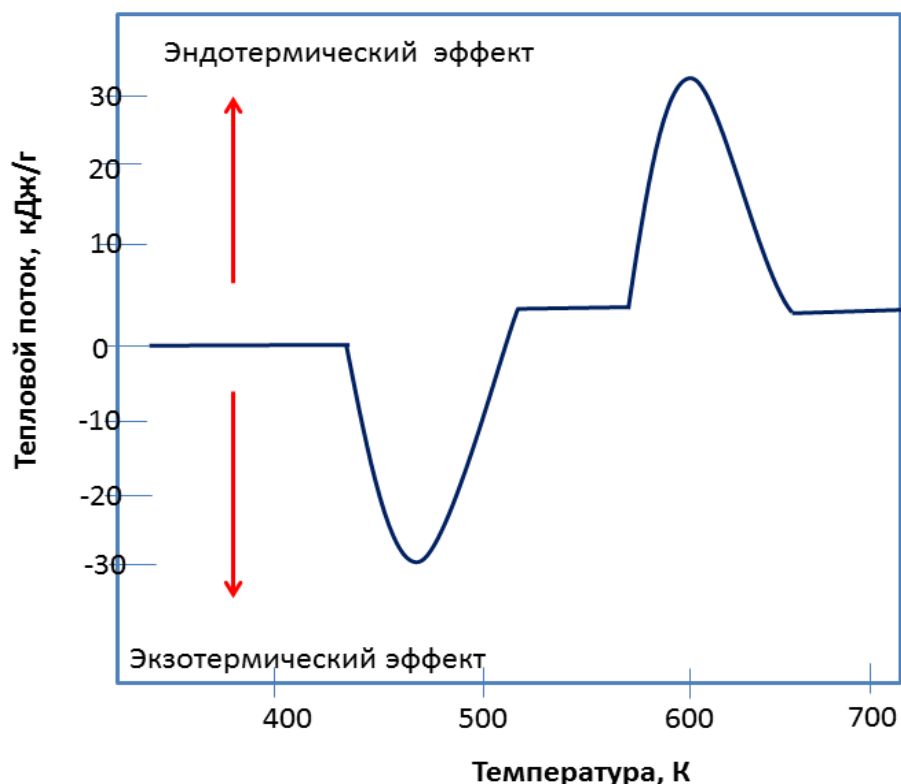


Рис. 1. Схематичное изображение кривой ДСК

Для количественного термического анализа представляет интерес площадь, ограниченная пиком кривой, поэтому необходимо учитывать такие факты, как инертный наполнитель, размер частиц, масса образца, плотность упаковки частиц [2]. В свою очередь ранее авторами [3] было экспериментально установлено и изучено влияние скорости нагрева на площадь пика кривой. При увеличении скорости нагрева пики становятся неразличимы от двух соседних. При очень низких скоростях нагрева площади пиков становятся настолько малыми, что на некоторых приборах (в зависимости от типа держателя образца) эти пики просто не удастся обнаружить. Работа калориметра DSC 404 F1 Pegasus®- управляется программным обеспечением на русском языке Microsoft Windows® и имеет все необходимые для проведения измерений и оценки результатов данные. Сочетание контекстного меню и автоматизированных подпрограмм разделения пиков позволяет точно оценивать накладывающиеся независимые фазовые переходы 1-ого рода.

2. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлена экспериментальная кривая ДСК бинарного сплава Ni-Al. Полученная сплошная кривая, представляет собой зависимость энтальпии от времени нагрева $[dH/dt]$. Величина теплового потока при нагревании до $t = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшается и достигает минимального значения $q = -0,2745\text{ мВт/мг}$ за время $\tau = 129,7\text{ мин}$. На кривой ДСК четко наблюдается участок перегиба в точке 1, свидетельствующий о начале распада пересыщенного твердого раствора кривая становится вогнутой вниз. Точка 2 на вогнутой кривой указывает на выделение скрытой теплоты при образовании кристаллов фазы Ni_3Al . Точка 3 на кривой

указывает о конце фазового превращения и переход в более стабильное состояние системы Ni-Al, чем исходное. Экспериментально определено значение энтальпии фазового перехода равное $\Delta H = -53,32 \text{ Дж/г}$, которое соответствует массе образца $m=42,83 \text{ мг}$.

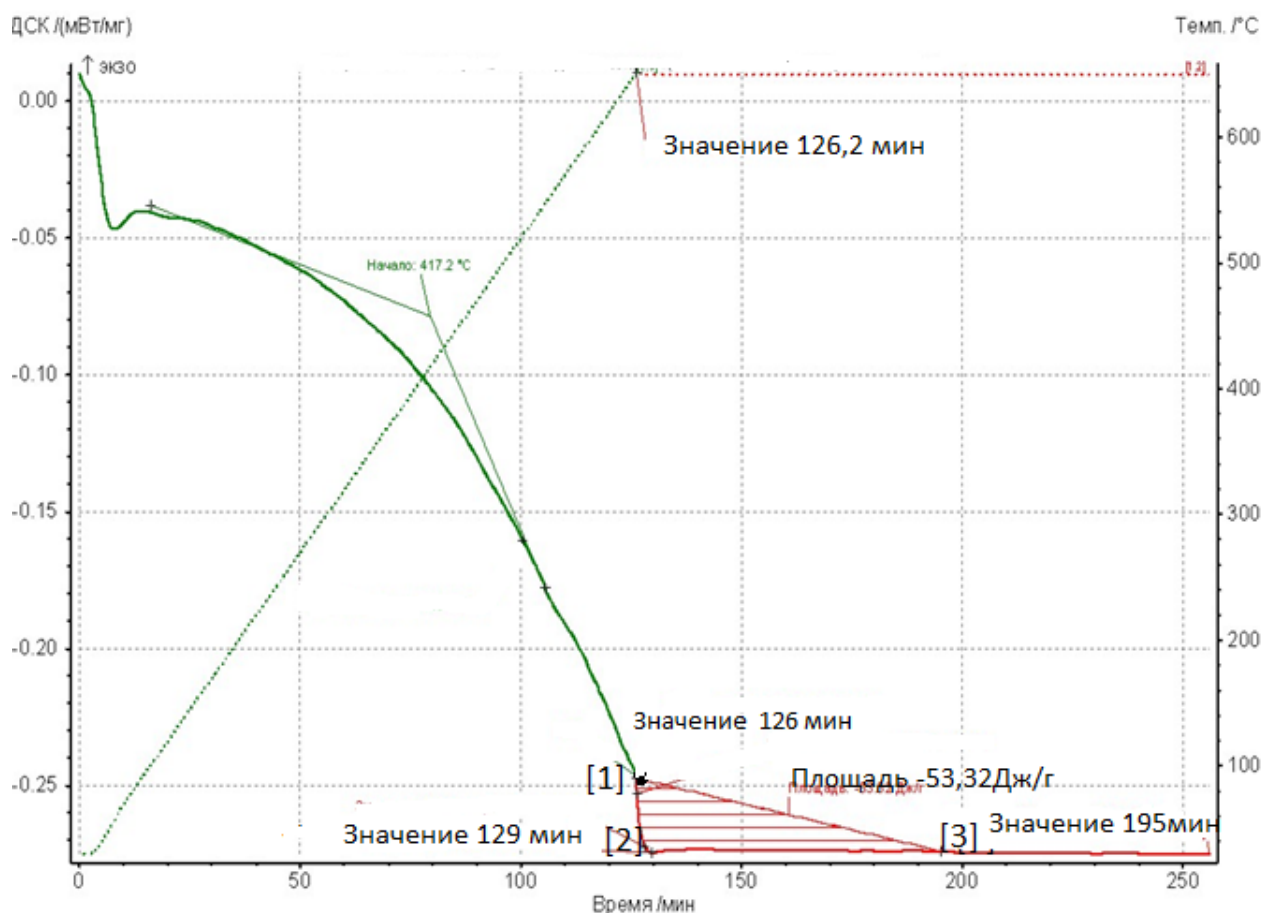


Рис. 2. Экспериментальная кривая дифференциально сканирующей калориметрии- ДСК сплава Ni-Al (7% Al по массе)

Для определения количества фазы Ni_3Al в сплаве Ni-Al при $t=650^\circ\text{C}$ использовали правило отрезков на диаграмме состояния Ni-Al, представленной на рисунке 3. Следовательно, если отрезок bc пропорционален всему количеству сплава (рисунок 3), то отрезок ab - количеству γ пересыщенного твердого раствора в сплаве, а отрезок ac - количеству фазы Ni_3Al в сплаве. В данном случае отношение отрезков $\frac{ac}{bc}$ указывает на долю фазы Ni_3Al в сплаве, которое образуется при старении сплава Ni-Al

$$x = \frac{ac}{bc} = \frac{3}{13}. \quad (2)$$

Для определения энтальпии [4] образования фазы Ni_3Al в сплаве Ni-Al (7% Al по массе) при $t=650^\circ\text{C}$ необходимо найденное значение массовой доли по правилу отрезков (2) умножить на экспериментальную величину энтальпии фазового перехода при распаде пересыщенного твердого раствора Ni-Al $\Delta H = -53,32 \text{ Дж/г}$. Энтальпия образования фазы Ni_3Al при распаде пересыщенного твердого раствора равна $\Delta H = -12,3 \text{ Дж/г}$.

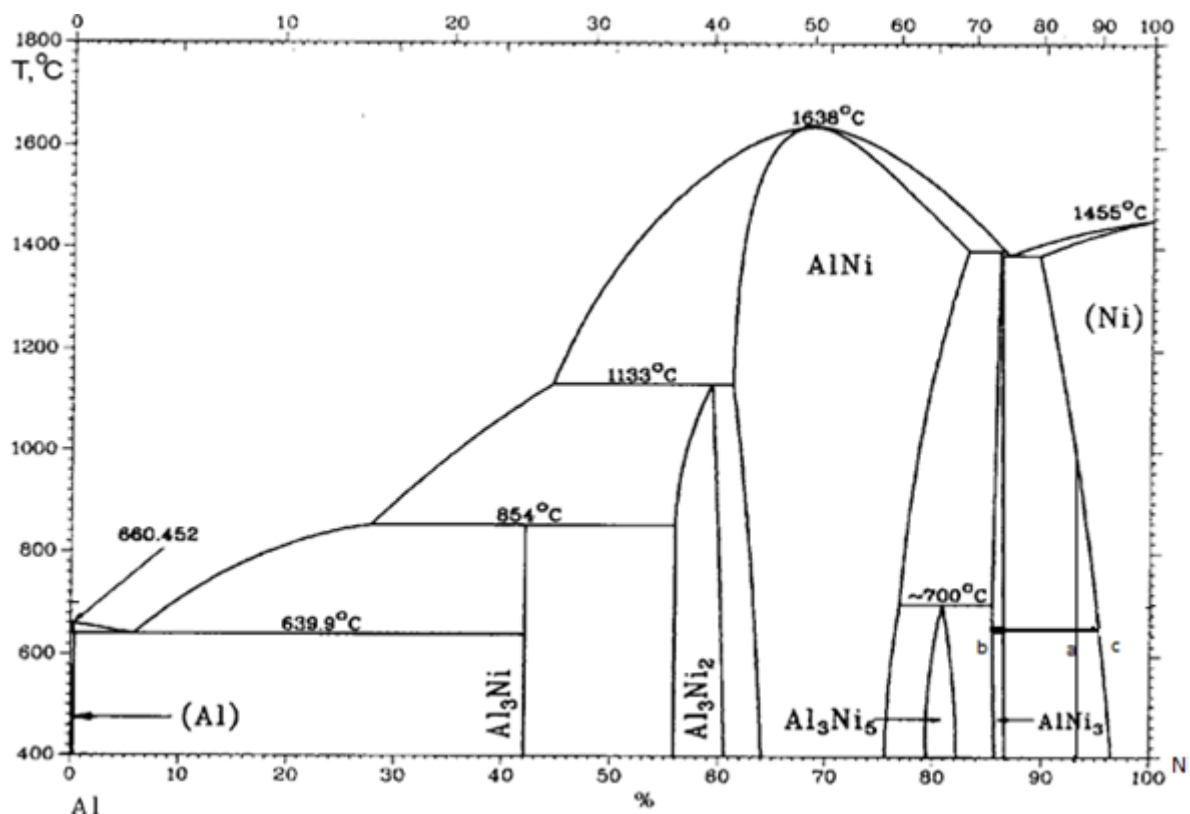


Рис. 3 Диаграмма состояния системы Ni-Al

Заключение

Определена энтальпия распада пересыщенного твердого раствора при старении $t=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии $\Delta H = -53,32\text{ Дж/г}$. Экспериментально на кривой ДСК зафиксировано время начала и конца фазового превращения образование фазы Ni_3Al соответственно $\tau_{\text{н}} = 126,2\text{ мин}$ и $\tau_{\text{к}} = 195,1\text{ мин}$. Определена энтальпия образования фазы Ni_3Al $\Delta H = -12,3\text{ Дж/г}$. В дальнейшем с помощью ДСК калориметрии планируется построение изотермических диаграмм распада никелевых сплавов с различной объемной долей фазы Ni_3Al .

Список литературы

1. Вакс В.Г. Упорядочивающиеся сплавы: Структуры, фазовые переходы, прочность// Соревский образовательный журнал.1997. №3. с.115-123
2. Уэнланд У. Термические методы анализа. М: Мир, 1978.-528с.: ил.
3. Garn P.D. Thermoanalytical Methods of Investigation, Academic Press. 1965. № 5. с.53-68
4. Могутнов Б.М., Томилин И.А Термодинамика сплавов железа. М., «Металлургия», 1984. 208 с.
5. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М., «Металлургия», 1974, 400 с.

Research of phase transformations in ageing alloys Ni-Al, by the method of a differential scanning calorimetry (DSC)

77-30569/341866

02, February 2012

Kurihina T.V., Simonov V.N.

Bauman Moscow State Technical University

tatiana_valer@inbox.ru

By the method of differential scanning calorimetry the authors studied phase transformations in the binary alloy Ni-Al (7%Al) formed at the disintegration of a supersaturated solid solution. It was shown that formation process of phase Ni₃Al is connected with hidden crystallization heat release.

Publications with keywords: [phase transformations](#), [ageing alloy](#), [calorimetry](#), [exothermic reaction](#)

Publications with words: [phase transformations](#), [ageing alloy](#), [calorimetry](#), [exothermic reaction](#)

References

1. Vaks V.G. Uporiadochivaiushchiesia splavy: Struktury, fazovye perekhody, prochnost' [Ordered alloys: Structures, phase transitions, strength], *Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal*, 1997, no. 3, pp. 115-123.
2. Wendlandt W.W. *Thermal methods of analysis*. New York, John Wiley & Sons, 1974, 424 p. (Russ. ed.: Uenland U. *Termicheskie metody analiza*. Moscow, Mir Publ., 1978. 528 p.).
3. Garn P.D. *Thermoanalytical Methods of Investigation*. New York, Academic Press, 1965. 606 p.
4. Mogutnov B.M., Tomilin I.A. *Termodinamika splavov zheleza* [Thermodynamics of iron alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 208 p.
5. Novikov I.I. *Teoriia termicheskoi obrabotki metallov* [The theory of heat treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974. 400 p.