

Изменение удельной изобарической теплоемкости ультрамелкозернистого алюминиевого сплава 1421

Землякова Н.В.[†], Москвичев А.А.

Институт проблем машиностроения РАН, г. Н. Новгород

[†]serti222@ya.ru

Change in the specific isobaric heat capacity of the ultrafine-grained 1421 aluminium alloy

N.V. Zemlyakova, A.A. Moskvichev

Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS, Nizhny Novgorod

Показано, что основные изменения энтальпии алюминиевого сплава 1421 как с ультрамелкозернистой (УМЗ), так и крупнозернистой (КЗ) структурой происходят в температурном интервале 50 - 270°C. Наблюдаемые при нагреве различия в изменениях энтальпии и теплоемкости в двух состояниях связаны с различиями скорости перераспределения дефектов при нагреве, а также с выделением фазы типа AlLi, имеющей более высокую удельную теплоемкость в температурном интервале 70-150°C, чем у твердого раствора сплава.

Ключевые слова: ультрамелкозернистые материалы, дифференциально - сканирующая калориметрия, удельная изобарическая теплоемкость, энтальпия.

1. Введение

Особенностью структуры ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации (ИПД), по сравнению с крупнозернистыми (КЗ) материалами является наличие избыточного объема границ зерен, связанного с их развитой дефектной структурой, а именно, повышенной плотностью дислокаций, дисклинаций и концентрации вакансий [1,2]. Благодаря этой особенности, УМЗ и наноструктурные материалы имеют физические, тепловые, электрические, магнитные и диффузионные свойства, отличные от свойств КЗ материалов. Результаты исследований термодинамических характеристик УМЗ материалов приведены в работах [3,4], где отмечается, например, повышение на 5% удельной изобарической теплоемкости УМЗ меди при температурах 20 - 300°C. Измерение теплоемкости и изменений энтальпии в результате протекания различных физико-химических процессов осуществляют с помощью калориметрических методов. Изменение теплоемкости важно знать при изучении структуры металлов и сплавов, так как эта характеристика является структурно - чувствительной величиной и отражает фазовые превращения в сплавах. Максимумы на графике изменения удельной изобарической теплоемкости позволяют определять температуру,

It is shown that main changes in the enthalpy of 1421 aluminum alloy with both the ultrafine-grained (UFG) and coarse-grained (CG) structures occur in the temperature range 50-270°C. The differences of changes in the enthalpy and heat capacity in the two states observed during heating are determined by the differences of redistribution rates of defects during heating and also by the precipitation of AlLi phase, which has higher heat capacity than the solid solution in the temperature range 70-150°C.

Keywords: ultrafine-grained materials, differential scanning calorimetry, specific isobaric heat capacity, enthalpy.

при которой наступает релаксация дефектов и упорядоченность в структуре УМЗ сплава. В настоящей работе исследовалось изменение энтальпии и удельной изобарической теплоемкости в УМЗ и крупнозернистом алюминиевом сплаве 1421.

2. Материал и методика исследования

В качестве материала использовали УМЗ алюминиевый сплав 1421 (Al - основа, 4,5-6,0% Mg, 1,8-2,3% Li, 0,1% Zr, 0,15 - 0,25% Sc) со средним размером зерна $d = 1$ мкм. Образцы для исследования вырезались из прессованного прутка диаметром 20 мм и пластины крупнозернистого (КЗ) сплава с размером зерна 10 мкм и УМЗ сплава, прошедшего обработку методом равноканального углового прессования (РКУП). РКУП осуществлялось по следующей схеме: маршрут Вс, 8 проходов при температуре 420°C, затем - 4 прохода при 350°C.

Изменение удельной энергии в зависимости от температуры нагрева измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix при непрерывном нагреве образцов до температуры 500°C в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин. Погрешность измерений удельной изобарической теплоемкости C_p при исследовании методом ДСК составила менее 2%. При исследовании

использовали фирменное программное обеспечение Netzsch «Proteus», в которой сигнал ДСК пропорционален изобарической теплоемкости - производной энтальпии по температуре.

3. Результаты и обсуждение

Представленные на рис. 1 графики изменения удельной энергии с температурой нагрева $W = f(T)$ для образцов УМЗ и КЗ сплава имеют немонотонный характер. Видно, что наиболее значительные изменения энтальпии происходят в интервале температур 50 - 270°C, далее, с увеличением температуры эти изменения менее значительны и практически совпадают для УМЗ и КЗ сплава. На экспериментальной ДСК кривой в УМЗ сплаве 1421 отмечено три пика с выделением тепла: при $T=140^\circ\text{C}$ с изменением энтальпии $\Delta H = -14,04$ Дж/г, при температуре 365°C с $\Delta H = -5,819$ Дж/г и при температуре $T=440^\circ\text{C}$, $\Delta H = -4,554$ Дж/г, а также три пологих пика с поглощением тепла при $T = 270^\circ\text{C}$, 380°C и 450°C . Для образцов КЗ сплава 1421 отмечено два последовательных экзопика с выделением тепла в интервале температур 50 - 270°C общей площадью - 29,26 Дж/г и один малый эндопик при температуре 350°C и экзопик при 400°C . Причем, при температуре нагрева 50 -- 170°C участки изменения энтальпии в УМЗ и КЗ сплаве на графиках (рис. 1) перекрываются. Используя компьютерную программу по обработке результатов ДСК измерений, для образцов УМЗ сплава был построен график изменения удельной изобарической теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$, который представлен на (рис. 2). Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что в интервале температур 50 - 150°C в образцах УМЗ сплава изменение энтальпии выше по сравнению с КЗ сплавом. Это связано с повышением скорости диффузионных процессов в УМЗ сплаве по сравнению с КЗ сплавом. В результате этого повышения при одинаковой скорости нагрева до температуры 150°C в УМЗ образцах успевает пройти диффузия легирующих элементов к границам зерен и выделение тепла, которое характеризует выделение дополнительной фазы. В КЗ образцах диффузионные процессы проходят медленнее, и выделение или поглощение энергии смещается в сторону более высоких температур. Действительно, при повышении температуры до 170 - 270°C изменение энтальпии, наоборот, выше в КЗ сплаве, чем в УМЗ сплаве. На графике для КЗ сплава (рис. 1) имеются два последовательных пологих минимума при температурах 170°C и 250°C , при этом общая выделяемая энергия составила 29,26 Дж/г. Подобное изменение энтальпии в КЗ сплаве может характеризовать одновременный процесс выделения из твердого раствора двух фаз: при температуре 180°C - выделение δ' - фазы и при 250°C - переход последней в фазу AlLi. При температуре 350°C происходит переход AlLi в S фазу (AlMgLi), а при температуре 400°C происходит рост S - фазы. В УМЗ сплаве происходят те же самые фазовые превращения: при температуре 140°C - рост δ' - фазы с последующим переходом ее при температуре 270°C в AlLi - фазу, при температуре 330°C - рост фазы AlLi, при температуре 370°C - выделение S фазы, а при температуре 440°C - рост фазы S. При дальнейшем нагреве выше температуры 470°C изменение энтальпии

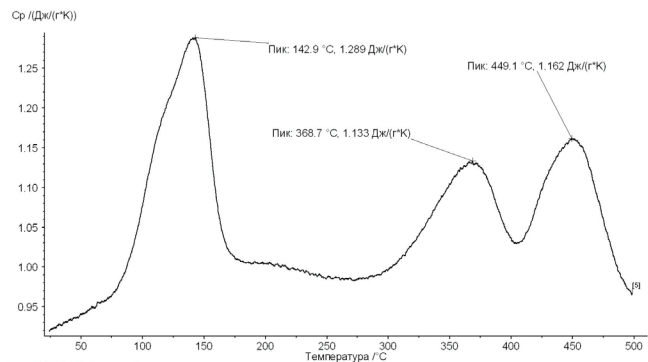


Рис. 1. Изменение удельной энергии от температуры для УМЗ и КЗ сплава 1421.

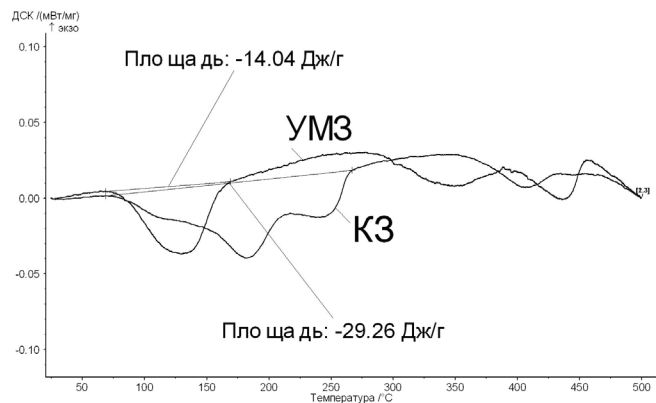


Рис. 2. Изменение удельной изобарической теплоемкости в УМЗ алюминиевом сплаве 1421 от температуры.

в образцах КЗ и УМЗ сплава отличаются незначительно. Приведенные объяснения подтверждаются изменением микротвердости в сплавах при нагреве. Так, выделение δ' - фазы сопровождается ростом микротвердости в УМЗ сплаве на 170 МПа. В КЗ сплаве микротвердость остается без изменений и равна 1220 МПа до температуры нагрева 150°C , а затем снижается на 170 МПа при температуре 250°C , так как происходит изменение сразу в двух фазах: рост δ' - метастабильной фазы и постепенный переход ее в стабильную AlLi - фазу. Появление частиц δ' (AlLi) и AlLi - фаз в алюминий - литиевых сплавах начиная с температур 170 - 200°C до 250°C наблюдали также в работе [5]. Полученная на рис. 2 зависимость изменения удельной изобарической теплоемкости также имеет три максимума при температурах 143°C , 368°C и 449°C в результате процесса упорядочения в результате фазовых превращений. Из графика на рис. 2 видно, что при температуре 140°C УМЗ сплав имеет максимальное значение теплоемкости $C_p = 1,289$ Дж/г К при выделении фазы типа AlLi. Повышение удельной изобарической теплоемкости происходит также при температуре нагрева 368°C , $C_p = 1,133$ Дж/г К в результате перехода фазы AlLi в S - фазу (AlMgLi), и при температуре 449°C , где среднее значение удельной теплоемкости $C_p = 1,162$ Дж/г К, что может иметь место в результате роста фазы S. Представленные объяснения повышения удельной теплоемкости в УМЗ сплаве подтверждаются данными работы [6], в которой измерена удельная изобарическая теплоемкость фазы AlLi, равная 1,28 Дж/г К, что соответствует полученным данным при температуре 142°C (рис. 2). Локальное повышение удельной изобарической тепло-

емкости при температурах 368°C и 449°C вызвано также выделением или ростом фаз, имеющих теплоемкость более высокую, чем у твердого раствора сплава.

4. Заключение

Таким образом, исследование образцов УМЗ сплава 1421 методом ДСК показывает, что максимальная удельная теплоемкость этого сплава достигается при температуре $T=143^{\circ}\text{C}$ и составляет 1,289 Дж/г К. Повышенное значение удельной изобарической теплоемкости сохраняется в УМЗ сплаве при нагреве в интервале 70 - 150°C.

Литература

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007, 398 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000, 272 с.
3. Утяшев Ф.З. Современные методы интенсивной пластической деформации. Уфа, 2008, 313 с.
4. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980, 320 с.
5. Исламгалиев Р.К., Юнусова Н.Ф., Валиев Р.З. Влияние режимов равноканального углового прессования на сверхпластичность алюминиевого сплава 1420. ФММ, 2002, Т. 94, № 6, С. 88 - 98.
6. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Куликова Т.В. Оценка термодинамических свойств фаз и метастабильных кластеров LnAl_nB ($n = 1 \div 4, 6$ и 8) в системе $\text{Al} - \text{Li}$. Известия Челябинского научного центра, 2005, В. 3 (29), С. 1 - 4.