

УДК 538.91, 538.95  
PACS 64.75.Nx

## Калориметрия процессов распада и образования твердых растворов в системе Al–Cu

Л. В. Спивак<sup>a</sup>, М. А. Дышлюк<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, Пермь, ул. Букирева, 15  
email: lspivak@psu.ru

<sup>b</sup> Пермский национальный исследовательский технический университет  
614000, Пермь, Комсомольский пр., 29а

Обнаружены экзо- и эндотермические особенности при охлаждении или нагреве вблизи границы ограниченной растворимости сплавов алюминия, содержащих около 4 вес. % меди. Показано, что эти эффекты не являются следствием протекания фазовых превращений первого рода. Предполагается, что их появление при охлаждении связано с расслоением твёрдого раствора на микрообъемы с высокой и низкой концентрацией в них атомов меди.

**Ключевые слова:** фаза, превращение, растворимость, эндотермический, экзотермический

*Поступила в редакцию 23.02.2017; принята к опубликованию 25.04.2017*

## Calorimetry decay processes and the formation of solid solutions in the system Al–Cu

L. V. Spivak<sup>a</sup>, M. A. Dyshlyuk<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm  
email: ivanov@psu.ru

<sup>b</sup> Perm National Research Technical University, Komsomol pr. 29a, 614000, Perm.

The differential scanning calorimetry behavior do eutectic of alloys of the system Al–Cu was investigated the Exo and endo detected thermal characteristics under cooling or heating near the boundary of the limited solubility of aluminum alloys containing about 4 wt. % Copper. It is shown that these effects are not caused by the flow of phase transitions of the first kind. It is assumed that upon cooling they become associated with the solid solution on the bundle of micro volumes of high and low concentration of copper atoms in them.

**Keywords:** phase transformation, dissolution, endothermic, exothermic

*Received 23.02.2017; accepted 25.04.2017*

doi: 10.17072/1994-3598-2017-1-14-18

### 1. Введение

В работе [1] было показано, что при охлаждении сплавов Al–Cu (Cu 4% вес.) из жидкого состояния вблизи границы растворимости в  $\alpha$  – твердом

растворе наблюдаются на температурных зависимостях сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) экзотермические максимумы, анализ природы которых в цитируемой работе не проводился. Необычность данного калориметриче-

ского эффекта послужила основанием для дальнейших экспериментов, результаты которых и составили предмет настоящего исследования.

## 2. Методика

Объектом исследования были выбраны сплавы системы Al–Cu Д1 (4.1 % Cu, 0.7 % Mg, 0.8 % Mn) и Д19 (4.0 % Cu, 1.7 % Mg, 0.5 % Mn).

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) были получены с помощью прибора STA «Jupiter» 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение производили со скоростью 5 и 10 °/мин в атмосфере аргона. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения «Proteus Analyses» и пакета «Fityk». Для исключения возможности появления при исследовании сплавов Д1 и Д19 артефактов, обусловленных особенностями экспериментов по DSC, проводили сглаживание экспериментальных данных полиномом восьмой степени. Этот же прием использовался и при анализе данных по первой (DDSC) и второй (DDDSC) производных сигнала DSC по температуре. Иллюстративный материал в настоящей статье представлен для сплава Д19. В качественном плане он тождествен данным, полученным для сплава Д1.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан типичный характер изменения сигнала DSC при охлаждении сплава Д19 из жидкого состояния. Подобные зависимости наблюдаются и для сплава Д1. На DSC кривой фиксируются две области, характеризующие развитие экзотермических процессов. Высокотемпературная область (550–650 °C) отражает процессы кристаллизации сплава. Обуславливающие данный процесс механизмы обсуждены в [1]. Эвтектическая реакция (548 °C) должна (см. [2]) в системе Al–Cu наблюдаться при содержании меди в сплаве более 5.7 вес. % (рис. 2). В сплавах Д1 и Д19, содержащих около 4 вес. % меди, она не реализуется.

Поэтому низкотемпературная область (490–520 °C), судя по температуре ее реализации, возникает при достижении границы существования твердого раствора меди в алюминии,  $\alpha$ -фазе (см. рис.2).

Аналогичная ситуация наблюдается и при нагреве этих сплавов (см. рис.3). Низкотемпературная эндотермическая реакция протекает в интервале температур 500–530 °C, а высокотемпературная – в интервале температур 560–650 °C.

Уменьшение скорости охлаждения или нагрева приводит к двум эффектам: уменьшению вели-

ны теплового эффекта и менее выраженному расщеплению эндотермического минимума.

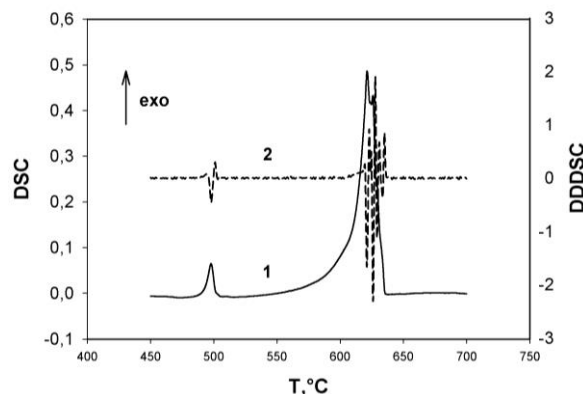


Рис. 1. Изменение сигнала DSC (1) и второй производной сигнала DSC (2) при охлаждении сплава Д19. Скорость нагрева 5 К/мин

Таким образом, вблизи линии ограниченной растворимости при охлаждении или нагреве фиксируются два относительно слабо выраженных тепловых эффекта (~6 Дж/г). Следует заметить, что тепловой эффект кристаллизации или плавления сплавов данного состава существенно больше (130 Дж/г м более). Характер второй производной сигнала DSC по температуре (DDDSC) в области проявления подобных эффектов (см. рис. 1 и 3) не позволяет отнести ответственные за эти процессы механизмы к фазовым превращениям первого рода.

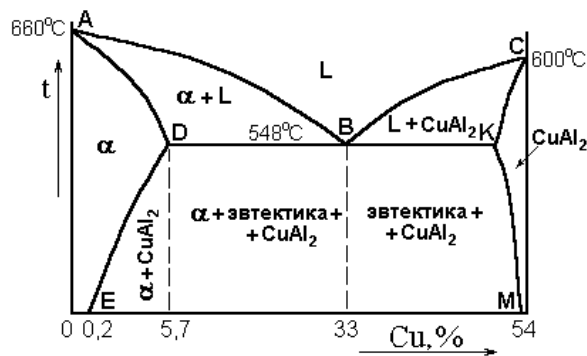
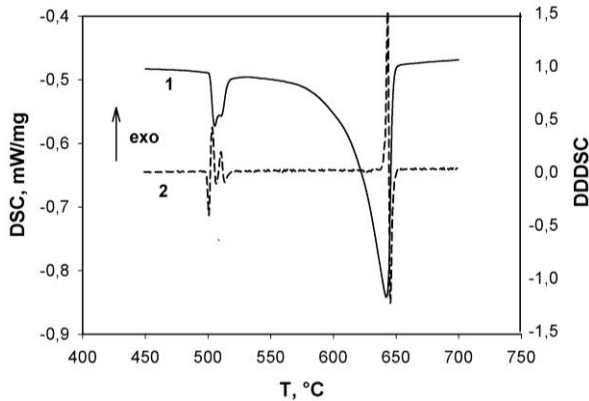


Рис. 2. Диаграмма состояния Al–Cu [2]

Итак, особенностью проявления калориметрических эффектов при нагреве и охлаждении сплавов Д1 и Д19 при всех уровнях сглаживания экспериментальных результатов являются асимметрия в скорости выделения или поглощения тепла в межкритической области температур и наличие калориметрических особенностей по достижению температур начала выделения интерметаллидных фаз из твердого раствора при охлаждении или при завершении растворения интерметаллида  $\text{CuAl}_2$  в  $\alpha$ -твердом растворе при нагреве. И те и другие эффекты не вытекают из общих представлений о

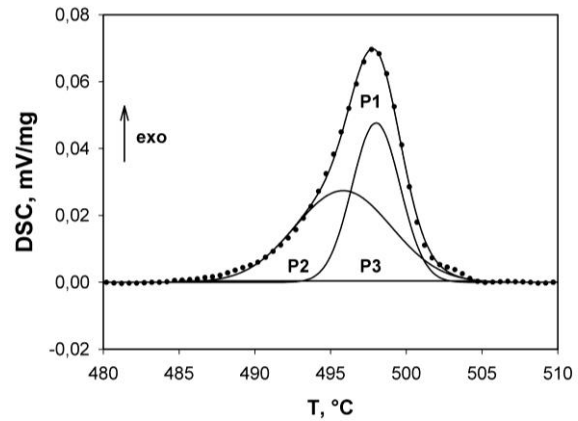
плавлении или кристаллизации двухкомпонентных сплавов и кинетике распада твердых растворов или растворения избыточных фаз (см. [4, 5]).



**Рис. 3.** Изменение сигнала DSC (1) и второй производной сигнала DSC (2) при нагреве сплава Д19. Скорость нагрева 5 К/мин

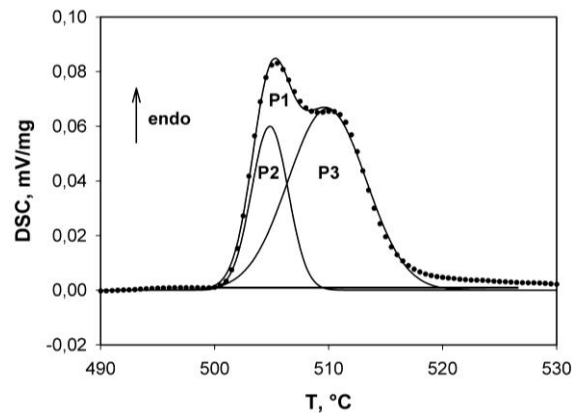
Поскольку растворимость интерметаллида  $\text{CuAl}_2$  в твердом растворе практически линейно зависит от температуры [2–4], то и количество новой фазы, выделяющейся из твердого раствора (правило отрезков, [3]) также практически линейно зависит от этого параметра. Поэтому в общем случае тепловой эффект превращения должен быть пропорциональным скорости выделения (растворения) участвующих в данном процессе фаз, которая сохраняется практически постоянной или монотонно изменяется с понижением температуры. Следовательно, в связи с такой кинетикой выделения (растворения) не приходится ожидать каких-либо особенностей на кривых DDDSC при нагреве или охлаждении данных сплавов в этом интервале температур.

Если же исходить из того, что из твердого раствора, содержащего около 4 вес. % меди, выделяется интерметаллид  $\text{CuAl}_2$ , содержащий 54 вес. % меди (см. рис. 2), то его выделению должно предшествовать расслоение  $\alpha$ -твердого раствора на области с высоким, близким к концентрации меди в интерметаллиде, и с низким ( $\alpha$ -фаза) содержанием меди. То есть, необходимой предпосылкой для выделения новой фазы является возникновение концентрационных флуктуаций. В этих обогащенных медью микрообъемах, по-видимому, и совершается первоначальное зарождение кристаллов новой фазы. Огромное число таких участков и спонтанный характер образования центров выделения обуславливают заметный тепловой эффект, приводящий к появлению калориметрических особенностей на кривых DSC в районе 490–520 °С. Дальнейшее развитие превращения идет не столько за счет возникновения новых центров, сколько за счет роста уже существующих выделений интерметаллида.



**Рис. 4.** Структура экзотермического пика при охлаждении сплава Д19. Точки – экспериментальные данные; P1 – результат аппроксимации; P2 и P3 – подпики

При нагреве двухфазных сплавов, содержащих в матрице включения интерметаллидной фазы  $\text{CuAl}_2$ , так же нельзя было ожидать каких-либо особенностей на кривых DSC. Однако и в данном случае вблизи температур завершения процессов растворения также фиксируются эндотермические процессы с чертами фазового перехода первого рода.



**Рис. 5.** Структура экзотермического пика при нагреве Д19. Точки – экспериментальные данные; P1 – результат аппроксимации; P2 и P3 – подпики

В том случае, когда данные сплавы нагреваются после пластической деформации, выделяющееся при рекристаллизационных процессах тепло может компенсировать полностью (сплав Д1) или частично (сплав Д19) эндотермический эффект спонтанного растворения второй фазы. Наблюдаемые при этом величины эндотермических эффектов при нагреве и охлаждении невелики, что, в частности, связано с небольшим объемом (менее 10 %) участвующей в этих процессах интерметаллидной фазы

и, возможно, с малым тепловым эффектом процессов выделения или растворения второй фазы.

Анализ структуры эндо и экзотермических пиков при нагреве и охлаждении сплавов вблизи линии ограниченной растворимости (см. рис. 4 и 5) показывает, что их можно представить как наложение двух подпиков (Gaussian). Один из таких подпиков отражает процесс, протекающий во всем температурном интервале регистрируемого превращения, тогда как другой охватывает ограниченный температурный интервал. В обоих случаях он предшествует направлению изменения температуры при нагреве или охлаждении сплавов. С ним связана меньшая доля общих тепловых затрат на превращение. При охлаждении отношение  $P3/P2 = 0.8$ . При нагреве отношение  $P2/P3 = 0.5$ .

Локализация скорости выделения тепла или его поглощения при термоциклировании сплавов в системах V–H, Nb–H, Ta–H вблизи линии ограниченной растворимости наблюдалось в [6–8]. Тогда это считалось особенностью выделения (растворения) гидридной фазы в этих сплавах. Приведенные в настоящем сообщении данные позволяют считать данное явление присущим и другим двухкомпонентным сплавам.

В частности, если обратиться к проведенным ранее исследованиям по кристаллизации сплавов системы Pb–Sn (см. [9]), то и здесь можно увидеть, хотя и более слабо выраженные, подобного рода эффекты. Они также наблюдаются при охлаждении из жидкого состояния сплавов систем Pb–Bi, Bi–Sn, претерпевающих в том или ином объеме эвтектическое превращение с последующим распадом участвующих в эвтектической реакции твердых растворов.

Таким образом, совокупность представленного материала позволяет утверждать, что установленные представления о механизме распада твердых растворов или их образования из двухфазных смесей осуществляются механизмами, ведущими к выделению или поглощению тепла при приближении к линии ограниченной растворимости на диаграмме состояния соответствующих двухкомпонентных сплавов.

#### 4. Заключение

Обнаруженная при охлаждении закристаллизовавшихся сплавов Д1 и Д19 локализация экзотермического максимума по достижению линии ограниченной растворимости, также его возникновение при нагреве в том же интервале температур присущи, как оказалось, подобным фазовым превращениям и в других двухкомпонентных сплавах.

Наблюдаемые эффекты не находят своего объяснения в рамках принятых в настоящее время представлений о процессах кристаллизации и распаде твердых растворов в двухкомпонентных металлических сплавах.

И если для процессов распада предложенная модель кажется непротиворечивой, то для описания обратного перехода от двухфазного состояния к однородному твердому раствору достаточно убедительных предположений пока найти не удалось.

#### Список литературы

1. Спивак Л. В., Шепина Н. Е. Калориметрические эффекты при фазовых превращениях в дюралюминиях // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11. №3. С. 376–380.
2. Лякишев Н. П. (ред). *Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т.: т. 1*. М.: Машиностроение, 1996. 996 с.
3. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. И., Блантер М. Е. *Физическое металловедение*. М.: Металлургиздат, 1958. 721 с.
4. Курц В., Фишер Д. Дж. *Фундаментальные основы затвердевания*. М.: Изд-во «ИКИ», 2013. 300 с.
5. Кан Р. У., Хаазен П. Т. (ред.). *Физическое металловедение*. Т. 2. М.: Металлургиздат, 1987. 624 с.
6. Спивак Л. В. Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы V–H // *Альтернативная энергетика и экология. Международный журнал*. 2012. №10. С. 18–21.
7. Спивак Л. В. Термокинетические эффекты при нагреве и охлаждении сплавов системы Nb–H // *Альтернативная энергетика и экология. Международный журнал*. 2013. №8. С. 23–26.
8. Спивак Л. В. Калориметрические эффекты при нагреве сплавов системы Pd–H // *Альтернативная энергетика и экология. Международный журнал*. 2010. №7. С. 103–110.
9. Спивак Л. В. Калориметрия процессов кристаллизации в сплавах системы Pb–Sn // *Вестник Пермского университета. Серия Физика*. 2014. Вып. 1 (26). С. 9–12.

#### References

1. Spivak L. V., Shchepina N. E. Calorimetric effects at phase transformations in duralumin. *Basic Problems of Material Science*. 2014, vol. 11, no. 3. pp. 376–380 (In Russian).
2. Lyakishev N. P. (Ed). *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih system* (State diagrams of binary metallic alloys). Reference book, vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 996 pp. (In Russian).
3. Umanskiy Ia. S., Finkel'shtein B. I., Blanter M. E. *Physical Metallurgy*. Moscow: Metallurgizdat, 1958, 721 p. (In Russian).
4. Kurz V., Fisher D. J. *Fundamentals of Solidification*. Boca Raton: CRC Press, 1998, 305 p.
5. Kahn R. W., Haazen P. (Ed.). *Physical metallurgy*. Amsterdam: North Holland, 1987, 2740 p.

6. Spivak L. V. Calorimetric effects of V–H alloys during thermal cycling. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2012, no. 10, pp. 18–21 (In Russian).
7. Spivak L. V. Thermokinetic effects of Nb–H system alloys at heating and cooling. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2013, no. 8, pp. 23–26 (In Russian).
8. Spivak L. V. Calorimetric effects of Pd–H system alloys at heating. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2010, no. 7, pp. 103–110 (In Russian).
9. Spivak L. V. Calorimetry of the crystallization processes in Pb–Sn system alloys. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2014, no. 1 (26), pp. 9–12 (In Russian).

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Спивак Л. В., Дышлюк М. А. Калориметрия процессов распада и образования твердых растворов в системе Al–Cu // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 1 (35). С. 14–18. doi: 10.17072/1994-3598-2017-1-14-18

**Please cite this article in English as:**

Spivak L. V., Dyshlyuk M. A. Calorimetry decay processes and the formation of solid solutions in the system Al–Cu // Bulletin of Perm University. Physics, 2017, no. 1 (35), pp. 14–18. doi: 10.17072/1994-3598-2017-1-14-18