Math-Net.Ru
Общероссийский математический портал

В. Ю. Бодряков, В. М. Замятин, О. П. Московских, О механизме плавления поликомпонентных алюминиевых сплавов,
ТВТ, 1999, том 37, выпуск 5, 720–724

https://www.mathnet.ru/tvt2359

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
https://www.mathnet.ru/rus/agreement

Параметры загрузки:
IP: 18.97.14.84
9 августа 2025 г., 12:01:50

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 1999, том 37, № 5, с. 720–724

УДК 661.74:669.715

О МЕХАНИЗМЕ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 1999 г. В. Ю. Бодряков, В. М. Замятин, О. П. Московских

Уральский государственный технический университет – УПИ, г. Екатеринбург

Поступила в редакцию 04.06.98 г.

Методом адиабатической дроп-калориметрии в интервале температур 400–1100 K проведены измерения прироста энтальпии $\Delta H_b(T)$ поликомпонентных алюминиевых сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 относительно "базовой" температуры $T_b = 293.15$ K. Экспериментальные зависимости для всех сплавов хорошо описываются расчетными кривыми. Определены основные термодинамические характеристики сплавов в области плавления.

Введение. Поликомпонентные алюминиевые сплавы находят в настоящее время широкое техническое применение. Однако многие физические свойства таких сплавов изучены недостаточно, что ограничивает возможности расширения областей их применения. Так, например, ряд весьма существенных с технологической точки зрения особенностей механизма плавления этих сплавов до сих пор остается неясным. Между тем поликомпонентные алюминиевые сплавы представляют собой удобные объекты исследования механизма плавления. Это обусловлено тем, что вблизи температуры солидуса они являются разбавленными твердыми растворами замещения на основе алюминия и их плавление, в отличие от чистых металлов, осуществляется в достаточно широком температурном интервале.

Детали эксперимента. В данной работе методом адиабатической дроп-калориметрии в интервале температур 400–1100 K проведены измерения прироста теплосодержания (энтальпии) $\Delta H_b(T)$ поликомпонентных алюминиевых сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 относительно "базовой" температуры $T_b = 293.15$ K (20°C). Опыты проводились на усовершенствованной нами экспериментальной установке, созданной Н.Н. Серебренниковым и П.В. Гельдом и подробно описанной в работе [1].

Установка состояла из двух основных частей: печи для нагревания образца и собственно калориметра. Изотермичность рабочей зоны печи, контролируемая платинородиевой термопарой, достигалась установкой массивного колокола из никеля, внутри которого подвешивался образец. Печь с наружной поверхности защищалась водоохлаждаемыми рубашками. Калориметр состоял из массивного медного блока, герметично вмонтированного внутри оболочки, помещенной, в свою очередь, в водяную рубашку. Термостолбик из восьми медь-константановых термопар и система, подающая в оболочку холодную и горячую воду с их интенсивным перемешиванием, обеспечивали надежную адиабатичность прибора. Температура оболочки, равная температуре медного блока калориметра, измерялась с помощью термометра Бекмана, причем отсчет показаний велся через микроскоп с точностью до 0.001 K и контролировался при помощи трех последовательно соединенных медь-константановых термопар.

Методика измерений заключалась в следующем. Образец нагревался в изотермической зоне печи до заданной температуры и выдерживался при этой температуре в течение одного часа. Затем подвес пережигался, образец падал в адиабатический блок калориметра и далее осуществлялись обычные калориметрические наблюдения (см. [1]).

Калибровочные измерения (использовались корунд и чистый алюминий) показали, что абсолютная погрешность измерений энтальпии в изученной области температур не превышает ±0.5 кДж моль$^{-1}$; при этом разброс экспериментальных точек относительно гладких кривых не превышал ±0.2 кДж моль$^{-1}$. Химический состав исследованных сплавов по основным элементам приведен в табл. 1.

Обработка данных. Расчетная температурная зависимость прироста энтальпии $\Delta H_b(T)$ относительно "базовой" температуры представлялась в виде

$$\Delta H_b(T) = \begin{cases} \Delta H_s(T), \\ \text{в области температур } T_b < T < T_s \\ \Delta H_s(T) + \Delta H_a(T), \quad T_s < T < T_l \\ \Delta H_l(T), \quad T_l < T, \end{cases} \tag{1}$$

где прирост энтальпии ΔH_b в области твердого ($T_b < T < T_s$) и расплавленного состояний ($T_l < T$) может быть представлен в виде [2]

$$\Delta H_s(T) = a_s(T - T_b) + \frac{b_s}{2}(T^2 - T_b^2) + c_s\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right), \tag{2}$$

$$\Delta H_l(T) = a_l T + a_{0,l}. \tag{3}$$

Здесь a_s, b_s, c_s, a_l, $a_{0,l}$ – подгоночные коэффициенты, определяемые в результате численной обработки экспериментальных данных; границы

Таблица 1. Содержание основных примесных элементов в поликомпонентных алюминиевых сплавах 2007, 2011, 6012, 6082

Сплав	2007		2011		6012		6082	
Элемент	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Al[a]	91.847	95.630	93.51	97.202	96.126	97.177	96.99	97.588
Cu	4.00	1.768	5.5	2.428	0.02	0.009	0.03	0.013
Mn	0.71	0.363	0.04	0.020	0.53	0.263	0.74	0.366
Mg	0.84	0.971	0.01	0.012	0.92	1.032	0.8	0.894
Fe	0.41	0.206	0.25	0.126	0.38	0.186	0.35	0.170
Si	0.79	0.790	0.10	0.100	1.22	1.184	0.9	0.870
Zn	0.19	0.082	0.04	0.017	0.039	0.016	0.01	0.004
Ni	0.05	0.024	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005
Ti	0.013	0.008	0.04	0.023	0.065	0.037	0.05	0.028
Cr	–	–	–	–	–	–	0.12	0.062
Zr	0.01	0.003	–	–	–	–	–	–
Pb	1.14	0.155	0.29	0.039	0.69	0.091	–	–

[a] Матрица.

температурных интервалов в представлении (1) определяются точками солидуса T_s и ликвидуса T_l сплава. Методика определения этих точек указана ниже. Ограниченная точность наших экспериментальных данных не позволяет вести учет более высоких степеней по температуре в выражении (2). Отметим, что в (2) для изменения энтальпии в области твердого состояния автоматически учтено граничное условие $\Delta H_{bs}(T = T_b) = 0$. Кроме того, коэффициенты при $T = T_b$ связаны также требованием сшивки данных по теплоемкости со стороны низких и высоких температур [2]. Значение теплоемкостей сплавов при $T = T_b$ определялось по известным теплоемкостям чистых компонентов и содержанию примесей согласно правилу Неймана–Коппа.

Результаты данной работы свидетельствуют, что величина дополнительного интенсивного прироста энтальпии $\Delta H_a(T)$ в области перехода каждого сплава из твердого состояния в жидкое ($T_s < T < T_l$) может быть хорошо аппроксимирована экспоненциальной зависимостью

$$\Delta H_a(T) = A\exp\{-H_0/RT\}, \qquad (4)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, а параметр H_0 можно интерпретировать как энергию термоактивации процесса плавления сплава (см. ниже).

Моделируя экспериментальную зависимость прироста энтальпии сплава в области твердого и жидкого состояний температурными зависимостями (2) и (3) соответственно, методом наименьших квадратов (МНК) определяются коэффициенты a_s, b_s, c_s, a_l, $a_{0,l}$. Далее выделяется дополнительный вклад $\Delta H_a(T)$ в энтальпию как разность между экспериментальными значениями $\Delta H_b(T)$ и экстраполированной в область повышенных температур зависимостью $\Delta H_{bs}(T)$, рассчитанной согласно (2). Затем из зависимости $\ln(\Delta H_a)$ от $1/T$ (см. (4))

$$\ln(\Delta H_a) = \ln A - H_0/RT \qquad (5)$$

определяются постоянная A и энергия активации H_0. Описанная расчетная схема и была реализована в представленной работе. Численная обработка экспериментальных данных проводилась методом МНК. Стандартные (среднеквадратичные) ошибки в коэффициентах уравнений (2), (3), (5) определялись по известным формулам математической статистики [3].

Модель плавления. В случае двухкомпонентных металлических систем возможна простая и наглядная модель постепенного плавления сплава, основанная на диаграммах фазового равновесия (см., например [4]). Однако применение фазовых диаграмм для интерпретации процесса плавления становится довольно затруднительным уже для тройных систем. Практическое применение подобной интерпретации процесса плавления для сложных многокомпонентных систем, какими являются рассмотренные в данной работе промышленные сплавы на основе алюминия, едва ли возможно, даже если бы их фазовые диаграммы равновесия и существовали. Авторы предлагают несколько иную интерпретацию процесса перехода разбавленных многокомпонентных систем в жидкое состояние, более удобную и практическую при анализе экспериментальных данных.

Процесс плавления рассматривается как термоактивируемый процесс постепенного накопления в объеме тела атомов (групп атомов), скачкообразно теряющих устойчивые межкристаллические связи с окружением. Выделенными областями (центрами плавления), в которых разрыв межкристаллических связей наиболее вероятен, являются примесные атомы. Вблизи этих атомов образуются области повышенных внутренних механических напряжений, тем больших, чем сильнее различается кристаллическое строение примесного металла и металла матрицы. Благодаря этим напряжениям в зависимости от состава сплава при нагреве все большее количество атомов

матрицы, входящих в первую координационную сферу атома примеси, при нагреве теряет устойчивые межкристаллические связи с окружающими их атомами матрицы (если взаимодействие атомов матрицы с атомом примеси велико). Или, наоборот, с атомом примеси (если взаимодействие атомов матрицы с атомом примеси мало). По-видимому, в случае рассмотренных нами разбавленных алюминиевых сплавов первый механизм вносит более существенный вклад в увеличение "потребления энергии" сплавом при нагреве, что при проведении эксперимента наблюдается как дополнительный прирост энтальпии. Описанный термоактивированный процесс разрыва межкристаллических связей между примесными атомами и (или) атомными группировками (кластерами) и атомами матрицы сопровождается появлением свободных флуктуирующих разделительных микрообъемов. Зарождение в объеме твердой матрицы жидкой фазы, т.е. динамической структуры, образованной атомными кластерами, разделенными свободными микрообъемами, и увеличение ее доли при нагреве собственно и составляет процесс плавления сплава. Такая модель жидкости отвечает идеям Френкеля [5]. Полное плавление сплава, т.е. полное исчезновение дальнего кристаллографического порядка матрицы, произойдет тогда, когда "накопится" критическая концентрация разорванных связей.

В рамках описанной модели можно ожидать, что увеличение концентрации примесей приведет в целом к понижению температуры как начала плавления (точка солидуса), так и завершения плавления (точка ликвидуса). Отметим, что приведенные выше соображения справедливы для разбавленных сплавов, когда концентрация примесей мала и "возмущенные" области матрицы вблизи различных примесных центров не перекрываются. Увеличение концентрации примесей приведет к усложнению картины плавления.

Скачкообразное плавление чистых металлов в рамках такой модели можно объяснить отсутствием выделенных центров, с которых мог бы начаться процесс постепенного плавления. Таким образом, "разрушение" однородной кристаллической решетки осуществляется практически скачкообразно тогда, когда тепловая энергия атомов становится достаточной для массового "разрыва" межкристаллических связей. Отметим в этой связи особенности, возникающие при описании плавления микроскопических кластерных систем, состоящих из малого числа одинаковых частиц [6]. Характер плавления таких микроскопических кластерных систем оказывается весьма сходным с плавлением разбавленных сплавов. Однако "размытие" температурной области плавления быстро уменьшается при увеличении количества частиц, входящих в кластер (предельный случай однородного чистого металла).

Хотя в представленной работе речь идет лишь о разбавленных сплавах на основе алюминия, тем не менее данная модель позволяет принципиально объяснить и наличие состояния эвтектики. В этом состоянии при определенном соотношении компонентов переход сплава в жидкое состояние осуществляется скачком, как и в случае чистых металлов. Температура перехода (точка эвтектики) при этом заметно ниже точек плавления обоих компонентов. В эвтектическом состоянии интенсивности конкурирующего взаимодействия атомов компонентов между собой и друг с другом велики. При нагреве кристаллическая решетка в этом весьма напряженном состоянии скачкообразно, причем при минимальной температуре, переходит в жидкую фазу.

Подчеркнем, что рассмотренная нами качественная модель плавления, использующая самые общие микроскопические представления, не противоречит традиционному термодинамическому подходу, основанному на анализе фазовых диаграмм равновесия, а лишь дополняет его. Основные принципы представленного выше подхода уже применялись нами ранее к описанию процесса плавления отдельных технических алюминиевых сплавов, давая при этом вполне удовлетворительные результаты [7, 8].

Результаты и обсуждение. Результаты измерений изменения энтальпии $\Delta H_b(T)$ поликомпонентных алюминиевых сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 относительно "базовой" температуры $T_b = 293.15$ K и справочная температурная зависимость прироста энтальпии чистого Al [2] представлены на рис. 1. Видно, что в целом зависимости $\Delta H_b(T)$ для сплавов и для алюминия близки друг к другу во всей исследованной области температур, за исключением интервала температур между точками солидуса и ликвидуса (указаны стрелками).

Коэффициенты расчетных температурных зависимостей прироста энтальпии сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 вместе с их стандартными ошибками приведены в табл. 2 наряду с другими термодинамическими характеристиками сплавов.

Наличие заметной температурной области постепенного плавления сплавов позволило аппроксимировать логарифмическую зависимость дополнительного прироста энтальпии ΔH_a от обратной температуры в соответствии с (5) прямой линией и рассчитать энергию активации H_0 процесса плавления сплавов. Укажем, что в чистом Al, согласно справочным данным [2], плавление происходит скачком при температуре плавления $T_m = 933.61$ K.

Зависимости $\ln(\Delta H_a)$ от $1/T$ для сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 представлены на рис. 2. Видно, что для всех сплавов экспериментальные точки в области перехода сплавов в жидкое состояние хорошо ложатся на расчетные прямые.

Точки солидуса T_s сплавов определялись [9] как точки начала активного влияния процессов плавления при условии, что в этих точках дополнительный экспоненциальный вклад начинает превышать 1% от полной величины энтальпии.

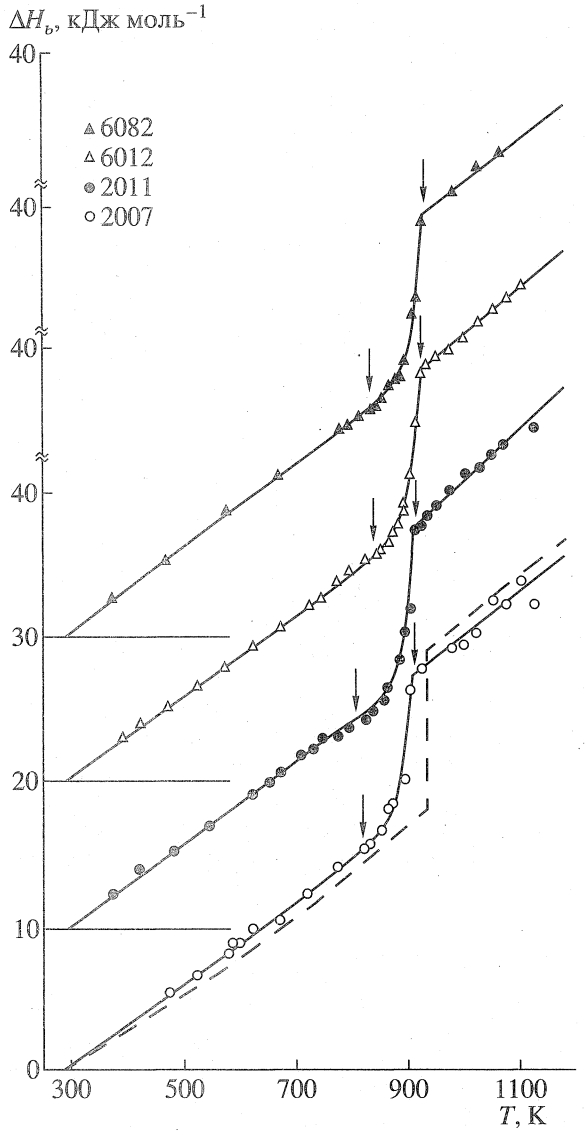

Рис. 1. Температурные зависимости прироста энтальпии ΔH_b поликомпонентных алюминиевых сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 относительно "базовой" температуры T_b = 293.15 K: сплошные линии – расчетные зависимости $\Delta H_b(T)$; штриховые – табличные данные для Al [2]; стрелками указаны точки солидуса T_s и ликвидуса T_l сплавов.

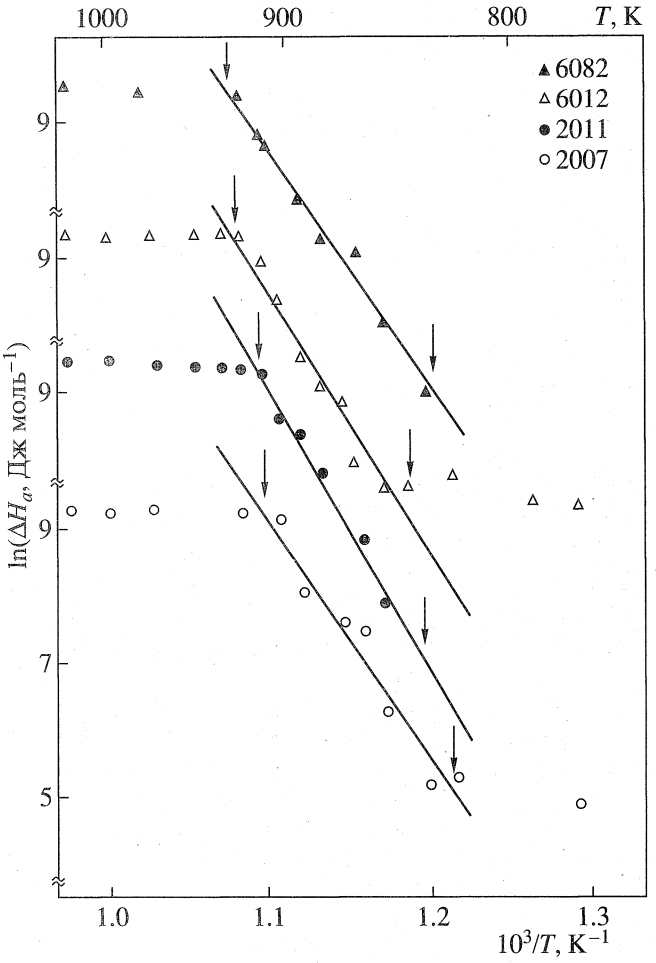

Рис. 2. Логарифмические зависимости дополнительного прироста энтальпии ΔH_a поликомпонентных алюминиевых сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 от обратной температуры $1/T$ в области плавления: сплошные линии – расчет по методу наименьших квадратов; стрелками указаны точки солидуса T_s и ликвидуса T_l сплавов.

Точки ликвидуса T_l сплавов определялись как точки полного перехода образцов в расплавленное состояние. В этих точках пересекаются расчетные температурные зависимости энтальпии, экстраполированные со стороны низких (с учетом экспоненциального вклада) и высоких температур (из области жидкого состояния).

Температуры солидуса T_s в целом несколько увеличиваются с уменьшением общей концентрации примесных элементов в ряду сплавов 2007, 2011, 6012, 6082 (табл. 2). Температуры ликвидуса T_l монотонно возрастают от сплава 2007 к сплаву 6082. Наибольшей температурой ликвидуса T_l = = 928 K обладает сплав 6082, содержащий наименьшее количество примесей. Энтальпии (теплоты) плавления ΔH_m сплавов, равные фактически величинам $\Delta H_s(T_l)$ для сплавов, в целом близки друг к другу (табл. 2) и к величине энтальпии плавления чистого алюминия ΔH_m = 10.7 кДж моль$^{-1}$ [2]. Энергии активации процессов плавления сплавов H_0 также близки между собой и близки к величине энтальпии сублимации алюминия, которая при 298.15 K составляет $\Delta_s H$ = 329.7 ± 4.0 кДж моль$^{-1}$ [2]. Приведенные факты находятся в качественном согласии с развитыми выше модельными представлениями.

Сказанное выше дает основание говорить об общности механизма плавления исследованных нами поликомпонентных алюминиевых сплавов и предположить, что процесс плавления сплавов обусловлен термоактивированным разрывом межкристаллических (межионных) связей в кристаллической решетке металла, что можно интерпретировать как постепенное образование жидкой фазы.

Таблица 2. Коэффициенты расчетных температурных зависимостей термодинамических функций поликомпонентных алюминиевых сплавов 2007, 2011, 6012, 6082, а также основные термодинамические характеристики сплавов в области плавления

Параметр	2007	2011	6012	6082
a_s, Дж К$^{-1}$ моль$^{-1}$	51.5 ± 7.0	43.6 ± 2.8	39.8 ± 2.9	66.8 ± 2.8
b_s, 10^{-2} Дж К$^{-2}$ моль$^{-1}$	−2.9 ± 1.1	−2.1 ± 0.4	−1.4 ± 0.1	−5.0 ± 0.4
c_s, 10^5 Дж К моль$^{-1}$	16.1 ± 6.6	11.4 ± 2.7	9.9 ± 2.4	23.7 ± 2.7
a_l, Дж К$^{-1}$ моль$^{-1}$	31.1 ± 6.3	36.8 ± 1.7	32.8 ± 1.0	31.3 ± 0.1
$a_{0,l}$, кДж моль$^{-1}$	−1.0 ± 6.5	−5.9 ± 1.6	−2.0 ± 1.0	−0.1 ± 0.5
ln(A, Дж моль$^{-1}$)	48.6 ± 4.4	55.2 ± 2.9	51.5 ± 3.7	46.9 ± 3.0
H_0, кДж моль$^{-1}$	298 ± 32	349 ± 22	325 ± 27	290 ± 22
H_0, эВ	3.09 ± 0.33	3.62 ± 0.22	3.37 ± 0.28	3.00 ± 0.23
T_s, К	824	836	842	832
T_l, К	911	914	926	928
ΔH_m, кДж моль$^{-1}$	9.9	11.0	10.7	11.8
Содержание примесей, ат. %	4.37	2.80	2.82	2.41

Данный факт согласуется с представлениями Френкеля [5] о том, что процесс плавления кристалла характеризуется образованием спонтанно возникающих флуктуирующих микрополостей ("кавитаций"), захлопывающихся в одном микрообъеме и возникающих в другом. Возникновение этих динамических микрополостей сопровождается разрывом большого количества межионных связей. При этом расстояния между соседними атомами жидкости вне области разрыва остаются в среднем примерно такими же, как и в кристалле вблизи температуры солидуса. Микрополости не имеют определенных размеров и формы и могут спонтанно возникать, расширяться, сжиматься и вновь исчезать, а также перемещаться путем закрытия в одном месте и возникновения в соседнем. Именно образованием таких динамических микрополостей, разделяющих кластерные образования, составленные в основном из атомов матрицы, удается объяснить близость значений энергии активации H_0 процесса плавления и энтальпии сублимации алюминия. По мере нагревания сплавов в интервале температур $T_s - T_l$ увеличивается доля жидкой фазы, т.е. возрастает количество термически активированных флуктуирующих микрополостей. Последнее на эксперименте фиксируется как экспоненциальный дополнительный рост энтальпии.

Выводы. Температурные зависимости энтальпии поликомпонентных алюминиевых сплавов, представляющих собой разбавленные твердые растворы на основе алюминия, хорошо аппроксимируются экспоненциально растущими с температурой кривыми в интервале температур солидуса–ликвидуса.

Установлено, что как температуры солидуса, так и температуры ликвидуса сплавов в целом уменьшаются с увеличением общего содержания примесных элементов

Значения теплоты плавления изученных сплавов и чистого алюминия оказались близкими, а энергии активации процесса плавления сплавов оказались соизмеримыми с энтальпией сублимации чистого алюминия.

Установленные факты объяснены в рамках качественной модели плавления разбавленных поликомпонентных металлических систем как процесс термоактивируемого "разрыва" устойчивых межкристаллических связей в области примесных центров плавления, сопровождаемый вероятным образованием флуктуирующих микрополостей, на возможное существование которых указывал еще Френкель [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серебренников Н.Н., Гельд П.В.* Теплоемкость ферросплавов при высоких температурах. В кн.: Термическая обработка металлов. Вып. 49. Свердловск: УПИ, 1954. С. 125.
2. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 3. М.: Наука, 1981.
3. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1970. 720 с.
4. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 320 с.
5. *Френкель Я.И.* Собрание избранных трудов. Т. 3. Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 460 с.
6. *Воробьев В.С.* Термодинамическая модель плавления // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. Вып. 2(8). С. 683.
7. *Бодряков В.Ю., Замятин В.М.* Энтальпия поликомпонентного алюминиевого сплава 6012 в твердом, двухфазном и жидком состояниях // Расплавы. 1998. № 3. С. 31.
8. *Бодряков В.Ю., Замятин В.М., Московских О.П. и др.* Особенности термодинамических свойств многокомпонентного алюминиевого сплава 2011 в интервале температур 370–1200 К // Расплавы. 1998. № 3. С. 26.
9. *Бодряков В.Ю., Замятин В.М., Московских О.П. и др.* Энтальпия и теплоемкость многокомпонентных алюминиевых сплавов в твердом и жидком состояниях // Расплавы. 1997. № 3. С. 3.