

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 536.65:538.911

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
ПРИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

© 2020 г. Л. В. Спивак^{а, *}, Н. Е. Щепина^б

^аПермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

^бЕстественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета,
ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: lspivak2@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Дифференциальная сканирующая калориметрия относится к достаточно уникальным методам исследования, позволяющим *in situ* изучать закономерности структурно-фазовых превращений в металлических сплавах в широком интервале температур (–100 до 1600°C) и с достаточно высокой точностью регистрации тепловых эффектов при фазовых трансформациях. Обзор посвящен изложению результатов исследований данным методом сплавов на основе металлов с полиморфизмом, термоупругих мартенситных превращений, распада и образования твердых растворов, а также кристаллизации аморфных металлических сплавов металл–металл. Определенное место в обзоре уделено рассмотрению фазовых превращений в содержащих водород сплавах, как кристаллических так и аморфных.

Ключевые слова: калориметрия, полиморфизм, энергия активации, водород, кристаллический, аморфный

DOI: 10.31857/S0015323020100113

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Сплавы на основе металлов с выраженным полиморфизмом
3. Сплавы с эффектом памяти формы
4. Твердые растворы
- 4.1. Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов металл Va группы–водород
- 4.2. Калориметрические эффекты при термоциклировании твердых растворов с ограниченной растворимостью
5. Аморфные металлические сплавы металл–металл
- 5.1. Кристаллизация аморфных сплавов типа $Nb_{60}Ni_{40}$
- 5.2. Аморфные сплавы на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu
- 5.3. Вейвлет-анализ калориметрических эффектов при кристаллизации аморфных сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и $Ti_{40.2}Ni_{24.8}Cu_{25}Hf_{10}$
- 5.4. Общие закономерности влияния водорода на процессы кристаллизации быстрозакаленных

аморфных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu

5.6. Кристаллизация аморфных сплавов систем $Me + Y$, $Me + Be$

6. Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовые превращения в металлических сплавах, в частности фазовые превращения I рода, сопровождаются выделением или поглощением тепла. Регистрация этих эффектов первоначально была реализована с помощью дифференциального термического анализа (DTA), предложенного более ста лет тому назад Н.С. Курнаковым.

DTA дает возможность регистрировать температуры фазовых превращений в конденсированных средах (при кристаллизации, полиморфных превращениях, при термической обработке сплавов и т.п.). Однако DTA не позволяет в большинстве случаев непосредственно (*in situ*) определить тепловые эффекты превращения, оценить энтропию и энтропию фазового превращения.

В конце прошлого века на базе развития электроники, программного обеспечения для анализа

исходной информации и автоматизации процессов измерения была разработана аппаратура для дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC). Естественно, что ее появление привлекло внимание специалистов, занимающихся исследованием фазовых превращений в различных материалах, в том числе и металлических сплавах.

Поскольку нарабатанные к настоящему времени экспериментальные и теоретические исследования уже позволили сформулировать определенные базовые представления о механизмах и закономерностях фазовых превращений в чистых металлах и хорошо известных сплавах, то такие исследования с применением DSC в основном были осуществлены на новых объектах, представляющих в первую очередь практический интерес. Но уже первые результаты таких исследований в некоторых случаях показали недостаточность сложившихся представлений для описания наблюдаемых эффектов. Поэтому возникла необходимость произвести краткий анализ накопленной к настоящему времени информации о применении DSC при изучении фазовых трансформаций и рассмотреть присущие им особенности, которые другими методами исследования обычно не фиксируются.

В настоящее время широко используются два принципиально отличных друг от друга типа приборов DSC. Это дифференциальные сканирующие калориметры, регистрирующие тепловой поток при $\Delta T = 0$. В них определяется энергия, необходимая для установления нулевой разности температур между исследуемым образцом и стандартом во время изотермической выдержки, или при нагревании или охлаждении их с определенной скоростью. Т.е. регистрируется разность тепловых потоков, необходимых для поддержания равенства температур исследуемого и эталонного образцов в ходе выполнения температурной программы. Это приборы DSC серий Premium и Excellence Mettler-Toledo GmbH, PerkinElmer Inc и др. Одним из преимуществ таких приборов является возможность измерения малых тепловых эффектов при изотермических процессах.

К другому типу приборов DSC относятся приборы, которые регистрируют дифференциальную температуру (ΔT), и которые являются фактически приборами дифференциального термического анализа DSC(DTA). В них устанавливается корреляция (коэффициент K) между величиной ΔT и тепловым потоком между образцом и эталоном (фирмы “Dupont”, “Stone”, “Fischer”, “DSC Lenscor”, “Netzsch” и др.). Для количественных измерений, например определения ΔH , метод DSC(DTA) использовать проще, поскольку калибровочный коэффициент K не зависит от температуры.

Тип информации, получаемой с помощью этих двух методов сходен, но не всегда тождественен друг другу. Поэтому в тексте обзора в реферируе-

мых работах содержатся указания на способ измерения сигнала DSC.

2. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ С ВЫРАЖЕННЫМ ПОЛИМОРФИЗМОМ

В силу хорошо известных причин, нет, по-видимому, более изученной диаграммы состояния (ДС) двухкомпонентных сплавов, чем диаграмма состояния Fe–C [1]. Тем не менее структурно-фазовые превращения на этой диаграмме продолжают анализироваться экспериментально и теоретически (см. [2–8]). Относительно недавно они были дополнены исследованиями по изучению намагниченности и калориметрических эффектов в до- и заэвтектоидных углеродистых сталях в межкритическом интервале температур (МКТИ), между линиями A_1 и $A_3(A_m)$ [9].

В частности, показано, что при охлаждении заэвтектоидных сталей в интервале температур $A_{tm} - A_{r1}$ в определенных условиях наблюдается выделение ферромагнитной фазы (феррита), что согласно ДС Fe–C в принципе не должно происходить для сплавов такого состава. Отмечено расхождение между данными магнитометрических измерений и данными DSC при термоциклировании в МКТИ.

В развитие этих исследований в работах [10, 11] было рассмотрено изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении образцов железа различной степени чистоты. При нагреве технически чистого железа Армко (ТЧЖ) в районе 780°C (рис. 1) наблюдаются на кривых DSC (STA “Jupiter” 449) особенности, связанные с прохождением температуры Кюри (точка A_2). Фиксируется гистерезис между эндотермическим процессом при нагреве ($\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение) и экзотермическим при охлаждении ($\gamma \rightarrow \alpha$ превращение).

При этом наблюдается хорошее согласие с представлениями о том (см. [12–14]), что характерной чертой фазового превращения I рода является совпадение температур экстремумов на кривых DSC и второй производной сигнала DSC (DDDSC) по температуре. Тепловые эффекты превращения при нагреве или охлаждении соответственно равны 7.4 и 8.4 Дж/г.

Тепловые эффекты превращения при нагреве или охлаждении высокочистого железа (ВЧЖ) соответственно равны 4.7 и 5.7 Дж/г. Среднее значение энтальпии этого фазового превращения $\Delta H = 280 \pm 25$ Дж/моль и энтропия $\Delta S = 0.24 \pm 0.02$ Дж/(моль К). Столь низкие значения теплового эффекта $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения могут служить одним из косвенных доводов в пользу предположения, что это превращение имеет бездиффузионный характер.

С увеличением скорости нагрева наблюдалось некоторое смещение эндотермического минимума в область более высоких температур. В связи с

этим в [10, 11] был использован подход Киссинджера [15] для оценки энергии активации Q данного полиморфного превращения:

$$Q = R \frac{\left(\frac{\beta_1}{T_1^2}\right) - \left(\frac{\beta_2}{T_2^2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \quad (1)$$

где Q – энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная; T_1 и T_2 – температуры, соответствующие максимумам на зависимости сигнала DSC при нагреве с разной скоростью; β_1 и β_2 – скорости нагрева.

Эта энергия оказалось равна: для ТЧЖ – 2300 ± 150 кДж/моль; для ВЧЖ – 2400 ± 200 кДж/моль. Данные величины Q намного превышают значения энергии активации для механизмов превращений, контролируемых только диффузионными процессами [12, 16, 17], для которых собственно и было предложено это уравнение. Высокие значения Q – следствие того, что скорость нагрева в данном случае относительно слабо влияет на температуру максимума эндотермического пика при фазовой перекристаллизации. Последнее обстоятельство также обычно характерно для процессов, в которых преобладают бездиффузионные механизмы фазовой трансформации. Об этом же косвенно свидетельствуют не только относительно малые значения теплового эффекта превращения, но и то, что увеличение скорости нагрева (5–40 К/мин) практически не влияет на температуру начала превращения (918–919°C). Эти результаты определенным образом коррелируют с развитыми в [6, 18] представлениями о таком типе фазовых трансформациях.

Исследование калориметрических эффектов при нагреве и охлаждении доэвтектоидных, эвтектоидных и заэвтектоидных сталей [11] позволило сделать следующие обобщения.

Тепловой эффект эвтектоидного превращения в сплавах системы Fe–C приблизительно на порядок больше, чем тепловой эффект полиморфного превращения в чистом железе. Температура начала превращения при нагреве практически одинакова для всех исследованных сталей (~740°C), что совпадает с общепринятыми представлениями о влиянии содержания углерода и скорости нагрева на точку A_{C1} .

При нагреве низкоуглеродистых и заэвтектоидных сталей на DSC-зависимостях не обнаружены особенности, связанные с переходом точек A_3 или A_m . Такие же закономерности характерны и для изменения сигнала DSC при охлаждении из аустенитной области. По-видимому, в низкоуглеродистых сталях феррит или его определенная часть, которые образуются из аустенита, осуществляют такую трансформацию с низкими энергетическими затратами. Скорее всего, это бездиффу-

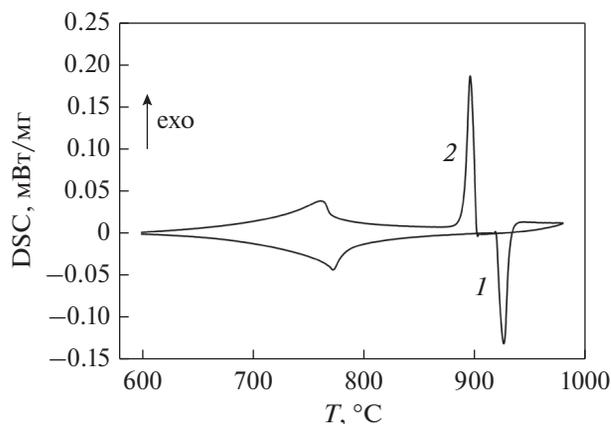


Рис. 1. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) ТЧЖ. Скорость нагрева и охлаждения 10 К/мин [10].

зионный механизм выделения феррита из аустенита – аллотриоморфный феррит [8]. При последующем нагреве совершается обратный переход этого феррита в аустенит по тому же механизму, что минимизирует энергетические затраты таких фазовых превращений. В заэвтектоидных сталях, как предполагается в [5], $\gamma \rightarrow \theta$ -превращение реализуется через промежуточный метастабильный ϵ -цементит с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, которая ближе к γ -Fe, чем орторомбическая θ -фаза.

Следует отметить, что в отличие от калориметрических измерений в [11], применение других методов регистрации температур фазовых трансформаций, например, dilatометрических, (см. [19, 20]), приводит к определению температур критических точек A_3 или A_m , близких или совпадающих с литературными данными для сплавов системы Fe–C. По-видимому, изменение объема образца при фазовых превращениях, не всегда коррелирует с тепловыми эффектами при таких превращениях в силу другой физики регистрации подобных фазовых переходов.

Показано [11], что тепловые эффекты при нагреве и охлаждении в до- и заэвтектоидных сталях в первую очередь обусловлены развитием прямого или обратного эвтектоидного превращения.

Энергия активации процессов аустенизации оказалась практически одинакова для доэвтектоидных, эвтектоидных и заэвтектоидных сталей (570 ± 50 кДж/моль). Экспериментально определенная энергия активации перехода перлита в аустенит оказалась значительно больше, чем расчетные значения (105–144 кДж/моль), приведенные в [18]. Это же относится и к величине теплоты такого перехода (113 и 815 Дж/моль соответственно расчетные и экспериментальные значения).

Структуры эндотермического и экзотермического пиков на DSC-кривых позволяют предста-

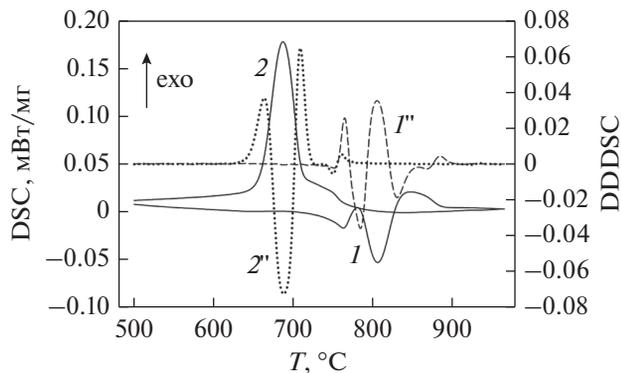


Рис. 2. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) стали 38X2MЮА. 1'' и 2'' — соответствующий вид вторых производных сигнала DSC (DDDSC). Скорость термоциклирования 10 К/мин [21].

вить их как суперпозицию двух подпиков, что дает основание полагать, что эвтектоидное превращение в сплавах системы Fe—C протекает как минимум в два этапа. Действительно при превращении перлита в аустенит согласно [3–6, 18] $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение осуществляется путем образования на первом этапе метастабильного аустенита с меньшей концентрацией углерода, чем должно быть по ДС. Второй этап трансформации связан с растворением карбидов и диффузионным насыщением образовавшегося участка γ фазы углеродом.

Для иллюстрации влияния легирования на изменение сигнала DSC (STA “Jupiter” 449) в МКТИ при нагреве стали можно обратиться к данным на рис. 2.

При температуре 765°C наблюдается особенность, которая отсутствует при нагреве в этом температурном интервале стали Ст40 с приблизительно тем же содержанием углерода [11]. Характер изменения в этой области температур DDDSC позволяет отнести эту особенность к фазовому переходу II рода — к переходу от ферромагнитного к парамагнитному состоянию. Температура такого перехода для железа равна 768°C. Для обычной углеродистой стали температура этого превращения находится выше точки A_{C1} и потому на DSC-зависимостях не проявляется.

В стали 38X2MЮА эндотермический эффект при аустенитизации и экзотермический эффект при распаде аустенита можно представить как суперпозицию трех подпиков, два из которых формируют тепловой эффект при растворении или образовании перлита. Существенно, что количество тепла, которое расходуется на переход стали в аустенитное состояние (24 Дж/г), оказывается заметно меньше, чем выделение тепла при обратном переходе стали из аустенитного состояния в феррито-карбидную смесь (37 Дж/г).

В работе [22] приведены данные о применении DSC при термоциклировании стали 07X3ГНМ в

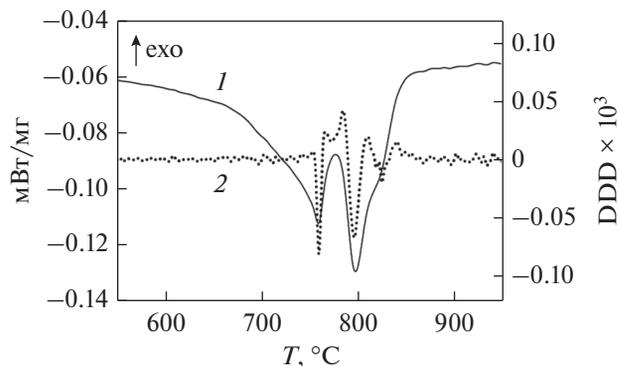


Рис. 3. DSC кривые нагрева (10°/мин) сплава 07X3ГНМ. Исходное состояние: закалка с 950°C. 1 — DSC-сигнал, 2 — вторая производная DSC-сигнала. Скорость термоциклирования 10 К/мин [22].

МКТИ. На кривых DSC (STA “Jupiter” 449), в отличие от данных dilatометрического анализа, наблюдали (см. рис. 3) еще более сложный характер изменения значений фиксируемых параметров от температуры нагрева. В зависимости от термокинетической предистории сплава (под этим понимается число термоциклов, скорость нагрева и охлаждения, температура аустенитизации, схема термической обработки и т.п.) получают несколько отличающиеся друг от друга зависимости сигнала DSC от температуры при нагреве и охлаждении. Одна из них и представлена на рис. 3. Характерным является наблюдение двух (и более) локальных экстремумов, связанных с фазовым переходом исходной структуры сплава в высокотемпературную модификацию — аустенит.

Оценка энергии активации механизма фазового перехода, ответственного за появление второго пика поглощения, оказалась равной 1020 ± 40 кДж/моль, что не типично для такого типа фазовой трансформации [16, 17].

В более легированной (см. [23]) стали 9Cr—1W—0.23V—0.063C—0.09C—0.02N (мас. %) с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (heat-flux type Setaram Setsys 16 DSC apparatus) было проведено точное определение начальных (M_s) и конечных (M_f) температур превращения мартенсита как функции скорости охлаждения (1–99 К/мин) и времени выдержки (1–120 мин) в аустенитном состоянии. Установлено, что критическая скорость охлаждения для образования почти 100% мартенсита составляет порядка 5–6 К/мин. Измеренная скрытая теплота мартенситного превращения находится в диапазоне 62–75 Дж/г.

Достаточно давно (см., напр., [6, 18, 24, 25]) при рассмотрении особенностей процесса аустенитизации при нагреве сталей мартенситного класса высказывались предположения о возможности обратного, мартенсит—аустенит, перехода

по бездиффузионному механизму для морфологически благоприятно ориентированных кристаллов мартенсита (см. [6]). Мартенситные кристаллы менее благоприятных ориентировок при нагреве до критических температур переходили в аустенитную фазу по обычному диффузионному механизму, предполагающему зарождение и рост кристаллов новой фазы. Экспериментальное доказательство таких предположений в определенной мере затруднялось отсутствием аппаратуры высокого разрешения, позволяющей при таких температурах *in situ* провести дифференциацию происходящих в МКТИ процессов. Действительно, в работах [22, 26] с использованием высоко-разрешающей DSC был установлен мультиплетный характер процессов аустенитизации при нагреве низколегированной стали типа 07X3ГНМ, что дало экспериментальное основание предположить существование разных механизмов аустенитизации.

Для закаленных сталей этого типа характерно присутствие в структуре так называемого пакетного мартенсита, морфологически принципиально отличающегося от его атермической модификации. При нагреве таких сталей могло происходить выделение карбидной фазы, осложняющей интерпретацию данных калориметрических исследований.

Поэтому в работе [27] объектом изучения были выбраны стали мартенситного класса H5K7M5T1 (MC1) и H14K7M5T1 (MC2) с достаточно высоким содержанием никеля, что обеспечивало формирование мартенситной фазы по атермическому механизму, при нагреве которой отсутствовало появление карбидных фаз.

Для стали MC1 в районе температур перехода в аустенитное состояние регистрируется на DSC (STA "Jupiter" 449) зависимость один эндотермический пик, структуру которого можно представить как суперпозицию двух подпиков. Это позволяет трактовать такой фазовый переход как мультиплетный, обусловленный действием накладывающихся друг на друга механизмов реализации фазовой трансформации.

С увеличением в стали содержания никеля (сталь MC2) наблюдается более выраженная дифференциация процессов перехода в аустенитное состояние. Более того, в предкритической области температур наблюдается хорошо выраженный экзотермический пик, который связан, как предполагается, с переходом остаточного аустенита в мартенсит (вторая стадия отпуска закаленной стали). Этот пик имеет простую структуру и хорошо аппроксимируется одним гауссовским пиком. Высказано предположение, что мультиплетный характер фазовой трансформации при нагреве сталей мартенситного класса является общим для структур с различными морфологическими формами мартенсита: атермической (пластинчатой) и пакетной.

Калориметрические исследования в работе [28] выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на приборе Diamond DSC (PerkinElmer). Проведено калориметрическое исследование обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в 5 метастабильных сплавах Fe–Ni–Ti. Содержание α -фазы в исходных образцах было более 50%. Показано, что экзотермические процессы распада α - и γ -фаз перекрывают эндотермические реакции формирования ревертированного аустенита при нагреве до середины температурного интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. В средней части интервала, где магнитометрически регистрируется максимальная скорость превращения, на калориметрической кривой отсутствуют тепловые эффекты. Это несоответствие, как считают авторы, указывает на комплексный характер его протекания. На завершающей стадии $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения четко регистрируется эндотермическая реакция. Впервые, как нам представляется, в этой работе проведено математическое разделение по методу Фразера–Судзуки калориметрического пика второй экзотермической реакции и показано, что она может быть описана суперпозицией двух подпиков.

В развитие этих исследований в работе [29], в частности, приведены данные по DSC (Diamond DSC PerkinElmer) и показан многостадийный характер перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагреве сплава H32.5. Продемонстрировано, но без обсуждения, возникновение зубчатого, осциллирующего, характера DSC-зависимости в этом температурном интервале. Как показано в [30], такая зависимость на DSC-кривых обычно связана с взрывным характером фазовой трансформации, что в данном случае отражает кинетику бездиффузионного, атермического превращения.

Надо отметить, хотя это больше относится к другому разделу обзора, что DSC исследования широко применяются и для изучения процессов при отпуске закаленных сталей. В частности, в [31] рассмотрены с применением DSC (Setaram labosys Evo) процессы распада закаленной на мартенсит стали (0.67% C), и показана связь эндотермических эффектов с уменьшением объема остаточного аустенита (рис. 4). Здесь же определены энергии активации I, II и III превращений при отпуске закаленной стали. Они соответственно равны 88, 166, 144 кДж/моль. В работе осуществлено сравнение этих значений с результатами других подобного типа исследований.

В работе [32] DSC (heat-flux type Setaram Setsys 16 DSC) осуществлена при непрерывном нагреве (1–100 К/мин) в МКТИ низкоуглеродистой стали с 9 мас. % Сг. Показано, что такой переход состоит из трех этапов (см. также [33, 34]). При этом наблюдается удовлетворительное совпадение значений критических точек и температур положения максимумов пиков от всех выявленных процессов. Так, по данным DSC $A_{c1} = 667^\circ\text{C}$, $A_{c3} = 875^\circ\text{C}$, а

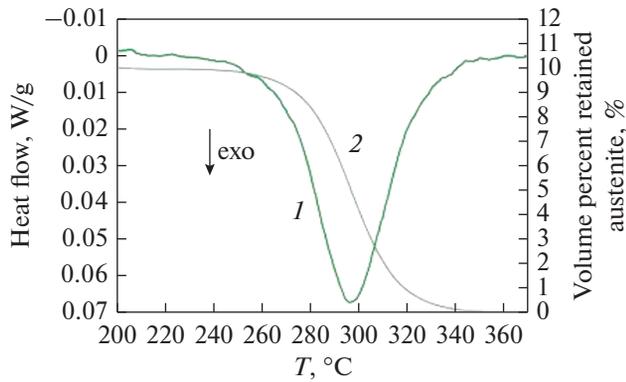


Рис. 4. Изменение сигнала DSC (1) и количества остаточного аустенита (2) при нагреве закаленной стали SAE 1070 [31].

максимум первого пика располагается при температуре 740°C; второго пика – при 790°C, третьего пика – при 815°C.

Можно также указать на работы, в которых DSC была применена только для установления температурных границ фазовых превращений и типа калориметрических эффектов, им соответствующих. Термодинамические характеристики в них не определялись. Например, [35–37].

Естественно, применяется DSC и при исследовании сплавов не только на основе железа. Так, фазовая стабильность сплава Ti с 15 ат. % Nb была изучена в интервале температур 466–1258 K методом drop calorimetry [38]. Калориметрическими исследованиями установлены две стадии изменений при нагреве этого сплава. Выделение гексагональной фазы ω при 582 ± 2 K и переход $\alpha'' \rightarrow \beta$ в области температур $836\text{--}985 \pm 2$ K. Для этого перехода тепловой эффект: 57 ± 3 Дж/г.

Изучение $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в сплаве Ti (5 мас. % Ta, 1.8 мас. % Nb) с использованием метода обратной drop calorimetry осуществлено в [39]. С увеличением температуры происходит увеличение энтальпии в областях твердого раствора как α -ГПУ, так и β -ОЦК. Изменение энтальпии для перехода $\alpha \rightarrow \beta$ оказалось равным 76 Дж/г. Общее изменение удельной теплоемкости, связанное с $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовым превращением, оценивается как 904 Дж/(кг K).

Кинетика фазовых превращений $\alpha \leftrightarrow \beta$ в сплаве Ti – 4.4 мас. % Ta – 1.9 мас. % Nb была исследована (см. [40]) как функция скоростей нагрева и охлаждения в диапазоне 3–100 K/мин с использованием изохронной DSC. Фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta$ моделируется с использованием стандартной неизотермической модели KJMA для диффузионного механизма фазовой трансформации, тогда как обратное превращение контролируется граничными эффектами (interface controlled). На основании определенных термокинетических параметров для этого сплава были

построены диаграммы превращения при непрерывном нагреве (СНТ) и охлаждении (ССТ).

Процесс образования эвтектоида $\text{CuZr} \rightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2$ в сплаве $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ в изотермических и неизотермических условиях был исследован с использованием ряда методов, в том числе и DSC [41]. Отмечено, что эвтектоидный процесс в этом сплаве является чрезвычайно медленным по сравнению со многими другими системами на основе меди. Кинетика распада эвтектоида в изотермических условиях обсуждалась в рамках теории KJMA. Определены кинетические параметры эвтектоидной реакции, а именно: энергия активации $Q_a = 395 \pm 24$ кДж/моль и мощность $n = 3.3 \pm 0.1$ в показателе Аврами.

Небезынтересно указать и на применения DSC при исследовании сплавов Гейслера, проявляющих магнитокалорический эффект. При термоциклировании в них регистрируются фазовые переходы I и II рода (см. [42, 43]).

Особо хотелось остановиться на применении DSC при исследовании чистых полиморфных превращений. Поскольку механизмы таких превращений считаются давно изученными (см., например, [16, 17]), то удалось обратить внимание лишь на исследование этого вопроса в уране. Кинетические аспекты аллотропических фазовых превращений в уране изучались [44] при нагреве/охлаждении со скоростями 1–100 K/мин методом изохронной DSC по регистрации теплового потока (Setaram setsys evolution 1600 with type S). Превращения при нагреве $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ хорошо описываются моделью зарождения и роста KJMA. Этот механизм не соблюдается при охлаждении. В этом случае фазовая трансформация реализуется по близкому к мартенситному механизму. Энергия активации $\alpha \rightarrow \beta$ изменяется от 174 до 199 кДж/моль, и $\beta \rightarrow \gamma$ от 143 до 175 кДж/моль. Эти величины одного порядка с энергией активации самодиффузии в α -U, β -U и γ -U.

В работе [45] методами DSC (STA “Jupiter” 449) проведено сравнительное изучение полиморфных превращений в железе и цирконии. На рис. 5 показано изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении технически чистого железа (ТЧЖ) и вид второй производной сигнала DSC по температуре (DDDSC). При нагреве со скоростью 5 K/мин минимум сигнала DSC находится при температуре 925.8°C. Максимум DDDSC при 926.0°C. При охлаждении соответственно максимум на DSC зависимости расположен при 897.0°C, а минимум DDDSC при 897.1°C. Таким образом с формальной точки зрения (см. [12–14]) эти особенности на кривых DSC характерны для фазового перехода I рода. Как при нагреве, так и при охлаждении эндотермический и экзотермический пики по форме близки друг другу.

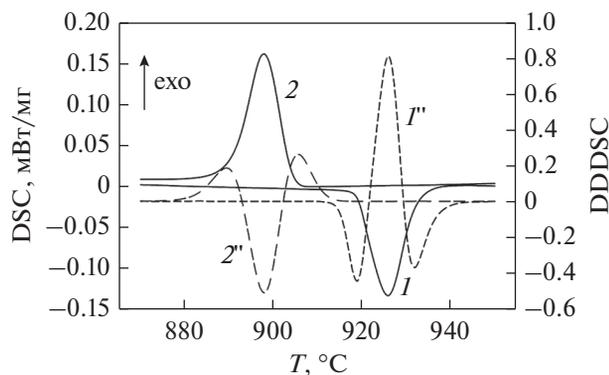


Рис. 5. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) ТЧЖ при $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращении и вид вторых производных I'' и $2''$. Скорость термоциклирования 5 К/мин [45].

В отличие от экспериментов на железе, как при нагреве, так и при охлаждении циркония со скоростями 5 и 10 К/мин в районе температур регистрации эндо- или экзотермических эффектов отсутствуют максимумы (минимумы) на температурных зависимостях DDDSC. Кроме того, форма эндотермического сигнала на DSC-зависимостях при нагреве заметно отличается от той, которая наблюдается при охлаждении (см. рис. 6).

С увеличением скорости нагрева выше 10 К/мин (20–40 К/мин) в области температур регистрации эндотермических и экзотермических пиков появляются максимумы (минимумы) на температурных зависимостях DSC. Однако они расположены при температурах, отличающихся от температур максимумов (минимумов) на соответствующих DDDSC-зависимостях. Так, например, при нагреве со скоростью 40 К/мин минимум сигнала DSC расположен при 887.9°C, а соответствующий максимум DDDSC при 885.6°C. При охлаждении, соответственно, при 836.5 и 833.3°C. Учитывая точность регистрации температуры ($\pm 0.1^\circ$), эти расхождения достаточно велики. Поэтому в [45] на основании проведенного исследования высказано предположение, что полиморфное превращение $\alpha \leftrightarrow \gamma$ в железе контролируется бездиффузионным механизмом (т.н. массивное превращение), тогда как полиморфное превращение $\alpha \leftrightarrow \beta$ в цирконии реализуется сочетанием диффузионного и бездиффузионного механизмов.

Следует обратить внимание на достаточно нетривиальное применение DSC при исследовании рекристаллизационных процессов. В частности, в [46] наряду с традиционным набором структурных методов исследований закономерностей формирования структуры и фазового состава при холодной прокатке пруткового полулабриката из сплава ВТ16, закаленного на α -мартенсит, было проведено на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (непрерывный нагрев от комнат-

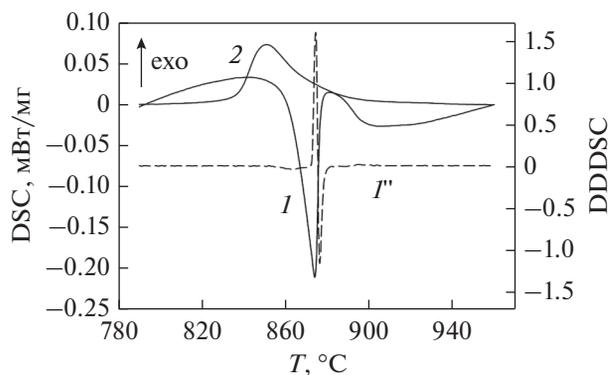


Рис. 6. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) циркония при $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращении. I' – Вторая производная сигнала DSC (1). Скорость термоциклирования 5 К/мин [45].

ной температуры до 900°C со скоростью 20°C/мин) определение температурных интервалов протекания процессов распада в закаленном и холоднокатаном состояниях.

В [47, 48] рассмотрены закономерности роста зерна при низкотемпературной рекристаллизации никеля (99.98% Ni) со структурой различного типа, сформированной в ходе деформации в наковальнях Бриджмена. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии DSC (калориметра METTLER TOLEDO 822e скорость нагрева 50°C/мин от 25 до 550°C) выявлено уменьшение запасенной энергии деформации на стадии субмикроструктурной структуры. Запасенная энергия деформации возрастает с увеличением степени деформации на стадиях ячеистой и смешанной структуры.

Конечно это не полный перечень работ, в которых методами DSC *in situ* исследовались структурно-фазовые трансформации в сплавах на основе металлов, претерпевающих полиморфные превращения. Тем не менее, из представленного в этой части обзора материала должно быть видно, что применение DSC во многих случаях открывает новые особенности в поведении как чистых металлов, так и сплавов различной этимологии. Существенно обратить внимание на различие данных, полученных dilatометрическими методами и DSC. Это в первую очередь относится к определению критических точек в сталях. Однако информация, полученная DSC, более содержательная, особенно в области МКТИ. Получаемые при этом энергетические характеристики позволяют с физической точки зрения более обосновано описывать механизмы фазовой трансформации в широком интервале температур и скоростей термоциклирования.

3. СПЛАВЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Применение DSC для исследования мартенситных превращений (МП) наиболее широко представлено в работах по исследованию сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Однако и в этом случае значительная часть работ с применением DSC использует этот метод для определения критических точек, температурного интервала превращения и идентификации исследуемого процесса как эндотермического или экзотермического. Примером таких исследований могут служить работы [49–54]. В одной из них [50], температуры мартенситного превращения сплава с памятью формы $Ti_{50}Ni_{50}$, были определены с помощью как DSC (TA Q10 DSC), так и динамического механического анализа (DMA). С увеличением скорости охлаждения температуры начала мартенситного превращения снижаются. Эффект скорости охлаждения более значим при DMA, чем при DSC из-за больших размеров образца и большому градиенту температуры при DMA.

Число работ, в которых наряду с отмеченными выше параметрами, также определялись энтальпия превращения (теплота превращения) или энергия активации фазового перехода, сравнительно мало. Так, в [55] рассмотрено влияние температуры отжига сплава TiNi (нитинол) на фазовые переходы при прямом и обратном мартенситных превращениях. С помощью DSC (204 NETZSCH) получена информация о температурах реализации фазовых переходов аустенит (A) \rightarrow R-фаза (R) \rightarrow мартенсит (M) и обратно. В итоге, не вдаваясь в подробности анализа, следует обратить внимание на то, что теплота фазового перехода $\Delta H_{A \rightarrow R \rightarrow M}$ меньше (8–12 Дж/г), чем при обратном переходе $\Delta H_{M \rightarrow R \rightarrow A}$ (16–19 Дж/г). После отжига при 600°C переходы A \rightarrow M и M \rightarrow A происходят с близкими тепловыми эффектами (~26 Дж/г).

Таким образом, температура отжига сплава TiNi оказалась параметром, который влияет на характеристики превращения и связанные с этим тепловые эффекты. Калориметрические испытания показали также, что ниже определенной температуры отжига, превращения происходили в присутствии R-фазы. Обнаружено, что температура отжига 600°C приводит в последующем только к одностадийному фазовому превращению A \leftrightarrow M. Такая обработка оказывает заметное влияние на температуры перехода при мартенситном превращении, в то время как для аустенита и R-фазы это влияние было намного меньше. Считается, что изменения тепловых свойств могут быть связаны с эволюцией микроструктуры сплава в результате нагрева при отжиге.

Небольшие количества Zr для измельчения зерна (см. [56]) были добавлены в сплав с памятью формы Cu–Zn–Al. Выделения Zr локализовались по границам зерен. Мартенситное превра-

щение и стабильность β -фазы изучали методом DSC и оптической микроскопии. Энергия активации фазового распада в области метастабильности β -фазы определялась методом Киссинджера [15]. Получены значения 121 кДж/моль для сплава Cu–Zn–Al с Zr и 110 кДж/моль для сплава Cu–Zn–Al без Zr. После длительного старения мартенситное превращение в этом сплаве не фиксируется.

Впервые (см. [57]) исследованы методом DSC (NETZSCH 204F1) МП и его кинетика в сплавах с памятью формы системы Ni–Mn–In–Mg (SMAs). Энергия активации МП была определена по уравнению в модели JMAK и по уравнению Киссинджера на основании DSC экспериментов при нагреве (9 скоростей). В первом случае для сплава без магния получено среднее значение $Q \sim 43$ кДж/моль, тогда как в работах [58] и [59] 52 кДж/моль и 50 кДж/моль соответственно. Для сплава $(Ni_{50}Mn_{35}In_{15})_{(1-x)}Mg_x$ с 0.6 ат. % Mg получено значение 177.83 кДж/моль. Эти результаты были сопоставлены со значениями Q , полученными из данных DSC методом Киссинджера. Обнаружено, что Q зависит от скорости нагрева для сплава одного и того же состава.

Из построения в координатах $\ln(\beta/T_m^2) - 10000/T_m$, где β – скорость нагрева, T_m – температура эндотермического максимума на кривых DSC, в K, определена скорость нагрева, при которой происходит смена механизма МП (см. рис. 7), – 9.2 К/мин. В работах [60, 61] эта скорость равна 8 К/мин. В рассматриваемом исследовании [57] для относительно низких скоростей нагрева $Q = 155.8$ кДж/моль, для высоких – 402 кДж/моль. В работе [58] соответственно 25 кДж/моль и –677 кДж/моль.

Таким образом, полученные в [57, 60, 61] результаты исследования вскрывают новые аспекты в понимании механизмов фазовой трансформации при МП в сплавах с ЭПФ, которые, судя по всему, могут быть зафиксированы только с помощью DSC.

Соотношение между эффективной энергией активации и скоростью нагрева интерпретируется следующим образом: при более высокой скорости нагрева система имеет большие тепловые флуктуации и, таким образом, может легко преодолевать потенциальный барьер превращения; следовательно, эффективная энергия активации Q оказывается низкой. И, наоборот, при более низкой скорости нагрева преодоление потенциального барьера затруднено; следовательно, эффективная энергия активации оказывается высокой. Легирование Mg значительно увеличивало энергию активации фазового перехода, что затрудняет фазовое превращение и стабилизирует исходную фазу.

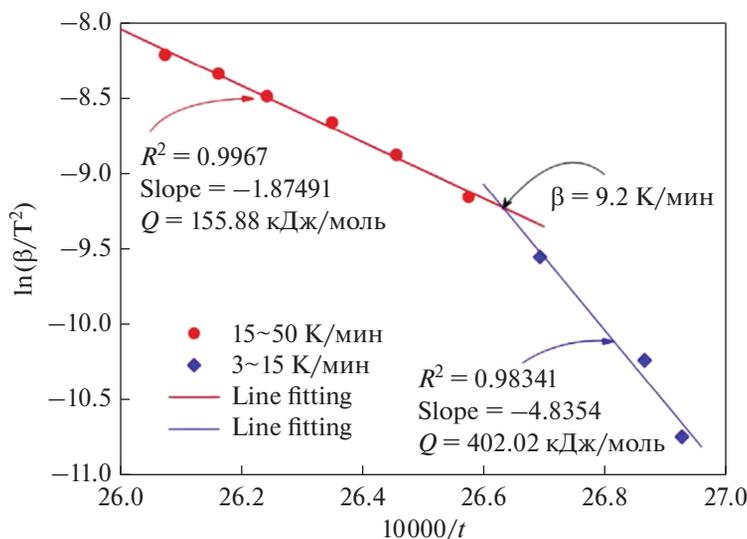


Рис. 7. График зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от обратной температуры максимума на кривой DSC при нагреве сплава $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15})_{99,37}\text{Mg}_{0,63}$ [57].

4. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

4.1. Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов систем металл Va группы–водород

В ряде работ последнего времени высокоразрешающая дифференциальная калориметрия была применена для анализа процессов, происходящих при нагреве и охлаждении сплавов, содержащих выделения гидридных фаз в твердых растворах металл–водород [62, 63]. Наблюдаемые при этом необычные калориметрические эффекты вызвали вопросы о существовании некоторых общих закономерностей при растворении или выделении гидридов, которые находятся в содержащей водород матрице (твердом растворе). Для их разрешения показала привлекательной такая хорошо изученная система, как ванадий–водород [64, 65]. Так, например, в работах [66, 67] DSC и термогравитационный анализ (TG) были осуществлены с использованием прибора STA 449 Jupiter в среде высокочистого аргона.

Температура нагрева до 290°C выбрана исходя из приведенной на рис. 8 ДС V–H [64], согласно которой выше 250°C в сплаве присутствует только твердый раствор водорода в ванадии, α -фаза. При относительно малом содержании водорода на кривых нагрева наблюдается один эндотермический эффект и слабо выраженный экзотермический эффект при охлаждении. С повышением содержания водорода дифференциация эндо- и экзотермических процессов усиливается, все превращения смещаются в область более высоких температур, растет количество поглощаемого (нагрев) или выделяемого (охлаждение) тепла.

При дальнейшем увеличении концентрации водорода в сплавах (рис. 9) наблюдается четкая локализация эндотермических и экзотермических процессов. Гистерезис превращения увеличивается. Закономерностей в значениях тепловых эффектов не обнаружено. Но во всех случаях это небольшая величина, $10\text{--}25$ Дж/г, что значительно меньше, чем при других фазовых превращениях. Относительно малое количество выделяемого при нагреве и охлаждении тепла может быть следствием как относительно небольшого количества участвующей в реакции гидридной фазы, так и, возможно, кооперативного характера фазовой трансформации.

При рассмотрении калориметрических эффектов, в частности, при распаде твердых раство-

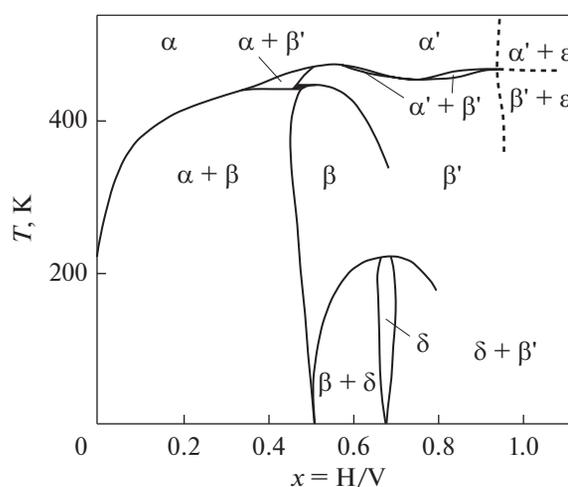


Рис. 8. Диаграмма состояния V–H [64].

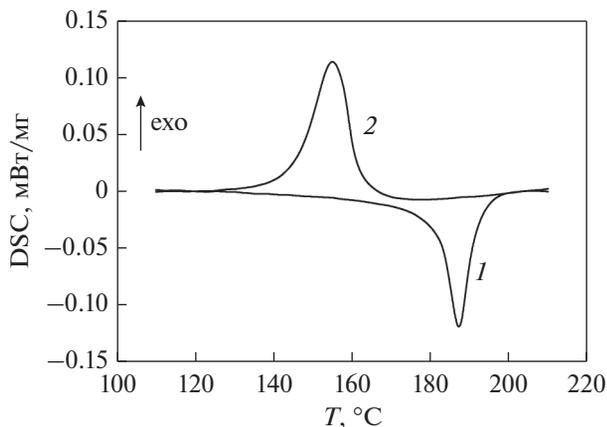


Рис. 9. DSC кривые нагрева (1) и охлаждения (2) сплава V–H (30 ат. % H). Скорость термоциклирования 5 К/мин [66].

ров, необходимо обратить внимание, что практически никогда не делается, на следующее обстоятельство. Программное обеспечение приборов DSC обычно нормирует тепловой эффект на первоначальный вес образца, тогда как в реакции распада твердого раствора участвует только часть исходной массы объекта исследования. Для учета этого обстоятельства представляется обоснованным, используя правило отрезков, скорректировать экспериментальные данные и получить более адекватное представление об энергетических характеристиках рассматриваемого явления. При выделении гидридной фазы из твердого раствора в сплавах систем V–H с учетом коррекции тепловой эффект имеет значение порядка 240 Дж/г.

В научной литературе данные по тепловым эффектам в этих сплавах при нагреве обнаружить не удалось. Однако очевидно, что процесс фазовой трансформации завершается при заметно более высоких температурах, чем это следует из DSC V–H.

Анализ эндотермических пиков при нагреве сплавов с 30 ат. % водорода указывает на более сложный характер фазовой трансформации. Эндотермические процессы в этом случае можно представить как суперпозицию нескольких процессов, один из которых реализуется во всем температурном интервале фазового превращения с максимумом скорости поглощения тепла при 189°C, тогда как второй процесс начинается при более высоких и заканчивается при более низких температурах, чем первый. Максимальная интенсивность этого процесса наблюдается при 187°C. Т.е. вблизи линии ограниченной растворимости на DSC V–H. Похожая картина имеет место и при охлаждении этого сплава в области реализации экзотермических процессов.

Характерной особенностью наблюдаемых калориметрических эффектов при нагреве является слабая зависимость температуры протекания эн-

дотермических процессов от скорости нагрева при ее увеличении с 5 до 10 К/мин. Это, в частности, может быть связано с тем, что температуры процессов привязаны к линиям ограниченной растворимости на DС. В этом можно усмотреть некоторую аналогию с так называемыми транзитными пиками внутреннего трения, положение которых, в отличие от релаксационных пиков внутреннего трения, слабо зависит от скорости нагрева (см. [68–70]). Температура их расположения соответствует температурам характерных точек на DС для сплавов заданного состава.

Еще одним общим моментом в рассматриваемых эффектах является то, что при термоциклировании тепловые эффекты (по модулю) при нагреве всегда меньше, чем при охлаждении.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует также и о том, что на кривых охлаждения при определенном количестве водорода (концентрации) в сплавах V–H появляются экзотермические пики, формально указывающие на протекание в этом случае фазового превращения I рода (совпадение температур экстремумов на зависимостях DSC и DDDSC (см. [12–14])). Согласно DС V–H выделение гидридов из твердого раствора, α -фазы, должно происходить в широком интервале температур, в том числе и ниже комнатных. Поэтому, исходя из DС V–H [64, 65], была построена зависимость количества выделяющейся гидридной фазы от температуры при охлаждении сплава. Она представляет собой монотонную кривую без каких-либо особенностей, о чем свидетельствует характер ее производных по температуре. Тем не менее в этом температурном интервале, как следует из DSC, имеется область температур, в которой на DSC кривых четко обособлены экзотермические процессы.

Поэтому можно предположить, что при термоциклировании сплавов V–H с концентрациями водорода меньшими 50 ат. % в интервале температур 90–320°C процесс растворения гидридной фазы при нагреве или ее выделение при охлаждении происходит через образование промежуточной фазы. Этот процесс локализован вблизи линии ограниченной растворимости на DС.

Ставшая классической DС V–H (рис. 8) была построена в 1977 г. с применением дифференциального калориметрического анализа при охлаждении с температуры 250°C [64]. Изменение скорости охлаждения с 0.5 К/мин до 5 К/мин практически не влияло на положение линий равновесия на такой диаграмме.

Данных по поведению таких сплавов при нагреве не обнаружено. Согласно этой DС при нагреве сплавов системы V–H происходит растворение гидридов ванадия и выше 200°C должен существовать только твердый раствор водорода в ванадии, α -фаза. В свете изложенного выше, появление каких-либо особенностей на DSC-кривых при нагреве выше 200°C не ожидалось. Одна-

ко первые эксперименты при нагреве таких сплавов (см. [67]) привели к обнаружению на кривых дифференциального калориметрического анализа ряда необычных эффектов.

На рис. 10 показан типичный вид DSC-кривых при нагреве образцов ванадия с различным исходным содержанием водорода. Эти зависимости имеют много общих элементов, позволяющих выделить на зависимости сигнала DSC от температуры три температурных области. Первая такая область простирается примерно до 200°C и описывает, если судить по классической ДС V–H, растворение β -фазы, гидрида ванадия V_2H , или переход $(\alpha + \beta) \rightarrow (\alpha + \epsilon)$ выше 170°C.

Вторая область охватывает диапазон температур от 200 до 320°C. В этом интервале температур для сплавов с относительно низкой концентрацией водорода характерны некоторые калориметрические особенности с небольшими по абсолютной величине тепловыми эффектами. Положение этих особенностей зависит от количества вводимого в сплав водорода и с увеличением его концентрации становится малозаметным.

Третья область DSC-кривой наблюдается при нагреве сплавов V–H выше 320°C и отражает развитие мощного эндотермического процесса. Установлено, что развитие этого эндотермического процесса начинается при температурах, которые тем ниже, чем больше концентрация водорода в сплаве (рис. 10).

Еще одной общей закономерностью является то, что в этом интервале температур на TG кривых фиксируется потеря массы образцов, что позволяет связать обнаруженный эндотермический процесс с выходом водорода из сплава. Тем более, что последующее термоциклирование в районе 90–800°C не фиксирует каких-либо особенностей на кривых DSC и TG.

Анализ экспериментальных данных по большому эндотермическому эффекту показывает, что имеется определенная, практически линейная корреляция между изменением массы материала (в %) и нормированной величиной поглощаемого в этом процессе тепла (Дж/г). Соответственно наблюдается корреляция между продолжительностью насыщения ванадия водородом и величиной теплового эффекта и т.п. Данный эндотермический процесс можно представить как результат наложения нескольких (суперпозиция) подпроцессов с характерными для каждого из них температурными интервалами реализации. Такой характер изменения DSC-сигнала в данном эндотермическом процессе весьма близок к изменению DSC-сигнала при диссоциации гидридной фазы [71].

Предполагается, что наблюдаемые в этих работах явления связаны с переходом частично упорядоченных по водороду структур квазиоднородного твердого раствора в полностью разупорядоченную по водороду α -фазу, с одновременной

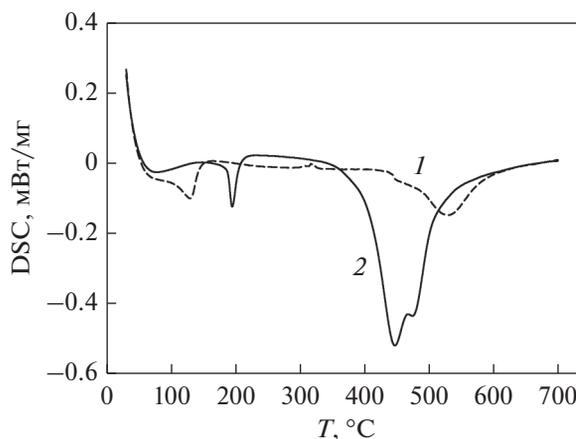


Рис. 10. DSC кривые нагрева сплава V–H: 1 – 11 ат. % H; 2 – 30 ат. % H. Скорость нагрева 10 К/мин [67].

эвакуацией водорода в окружающую среду с его низким парциальным давлением.

Отмеченные выше закономерности при термоциклировании сплавов V–H присущи со своими особенностями выделению или растворению гидридных фаз и в других системах металл Va группы–водород, Nb, Ta, Zr [72–76].

4.2. Калориметрические эффекты при термоциклировании твердых растворов с ограниченной растворимостью

При выделении из твердых растворов металл–водород гидридных фаз или, наоборот, при их растворении при нагреве фиксируются четко выраженные эндо- или экзотермические максимумы, появление которых было отнесено к специфическим особенностям фазовых превращений в таких системах [62, 63, 66, 67, 71–76].

Естественно было сравнить такие эффекты с калориметрическими эффектами в других, не содержащих водород, сплавах, претерпевающих при термоциклировании выделение или растворение избыточных фаз вблизи линии ограниченной растворимости на ДС соответствующих сплавов. Как оказалось, такие исследования проводились главным образом на сплавах на основе алюминия. Однако имеется также информация о соответствующих экспериментах и в сплавах на основе других металлов.

Так, например, в [77] методом DSC исследованы фазовые превращения в бинарном сплаве Ni–Al (7% Al по массе), протекающие при распаде пересыщенного твердого раствора. Показано, что процесс образования фазы Ni_3Al связан с выделением скрытой теплоты кристаллизации.

В работе [78] представлены данные, полученные методом DSC при спинодальном распаде в образцах интерметаллических сплавов с памятью формы Cu–Al–Mn двух составов. Спинодальный

распад был вызван изотермическими обработками при различных температурах в пределах интервала существования твердого раствора. Для определения кинетики выделения с помощью DSC (Setaram 131 Evo DSC) после каждой изотермической обработки получены кривые растворения частиц. Из кривых растворения были определены различные аспекты процесса осаждения, такие как энтальпия растворения частиц; эволюция объемной доли исходного осадка; неизотермические характеристики растворения; энергия активации растворения и информация о распределении частиц. Независимо от состава сплавов, определенная энергия активации составляла 77 кДж/моль. Диффузия атомов Mn представляется фундаментальным фактором, контролирующим изучаемый процесс.

Процесс распада пересыщенного твердого раствора в аустенитной антибактериальной нержавеющей стали с Cu (мас. %): Cr19, Ni13, Mo3.5, 3.8–5 Cu, исследован в работе [79] с применением DSC (NETZSCH DSC 404C). Две стадии выделения были четко определены с помощью анализа DSC: (i) первая стадия – кластеризация богатых медью фаз; и (ii) вторая стадия – растворение/огрубление выделений, образующихся на первом этапе. Определена энергия активации выделения меди в этой стали. Она оказалась равной 181 кДж/моль, что говорит в пользу механизма распада, связанного с диффузией атомов меди.

Обширные исследования с применением DSC (DSC 404C, NETZSCH, и Gerdtbau GmbH, Selb) осуществлены (см. [80]) при анализе растворения и выделения частиц V(CN) и VC в микролегированной ванадием стали следующего состава, мас. %: 0.11–0.14 C, 1.25–1.40 Mn, ≤ 0.02 P, ≤ 0.02 S, 0.30–0.50 Si, 0.15–0.25 Ni, 0.20–0.30 Cr, 0.20–0.30 Cu, 0.11–0.14 V, и 0.009–0.015 N. Обнаружены три эндотермических пика при нагреве и три экзотермических пика при охлаждении. Энергии активации выделения для фаз V(CN) и VC определены как 311.2 и 167.6 кДж/моль соответственно. Энергии активации растворения для V(CN) и VC были определены как 592.6 и 255.4 кДж/моль соответственно. Последовательность выделений при охлаждении данной микролегированной ванадием стали следующая: MnS > VN > V(CN) > VC > Cu(s).

В [81] энергии активации выделения и растворения η' -фазы в сплаве Zn 6.30%, Mg 2.40%, Cu 2.30%, Zr 0.12%, Fe 0.10%, Si 0.05% остальное Al были определены путем анализа данных DSC (Perkin Elmer Pyris 1). Для выделения η' -фазы энергия активации составила 101.85 ± 13.50 кДж/моль. Для растворения η' -фазы – 96.42 ± 8.98 кДж/моль.

В работе [82] проведено методом DSC (TA Instruments 2920 modulated DSC) сравнительное исследование влияния деформации методом равноканального углового прессования на термодинамические характеристики процесса старения в

сплавах Al–Zn–Mg (Zn 4.0%, Mg 2.0%) и Al–Zn_{5.8}–Mg_{2.5}–Cu_{1.5}–Fe_{0.1}–Cr_{0.2}. Энергия активации выделения интерметаллидов в деформированном материале оказалось больше, чем при обычных условиях старения. Проведено моделирование процессов распада.

Еще одна попытка моделирования процессов распада, которая опиралась на результаты исследования изменения сигнала DSC при нагреве и старении в сплавах Al–Mg–Si и Al–Cu–Mg–Si, реализована в [83]. В модели рассматривалась эволюция различных метастабильных и стабильных фаз, а также роль и влияние избыточных закаленных вакансий на ранней стадии старения. Эти исследования были продолжены в [84]. Получены следующие результаты по энергии активации (кДж/моль): кластеры Mg–Si – 25(34); зоны Гинье–Престона (GP) – 32(57); β'' -фаза – 47(118); β' -фаза – 88(295). Данные в скобках – после деформации.

Серия экспериментов была осуществлена на сплаве Ag–7.5 мас. % Cu [85–87]. Так, например, в [85] методом DSC авторы зафиксировали две стадии распада пересыщенного твердого раствора. Полученные значения энергии активации оказались ниже, чем значения, о которых сообщается в различных литературных источниках.

Для этого же сплава (см. [86]) были параллельно использованы калориметрические и дилатометрические методы измерения. Предполагается, что процесс распада контролируется механизмом Фурнеля и Кларка с энергией активации 99 ± 7 кДж/моль. Считается, что эта энергия активации не соответствует диффузионной модели распада.

Относительно недавно появилась еще одна публикация по исследованию механизмов старения в этом сплаве [87]. Дополнительно к DSC (Mettler Toledo DSC 821) и дилатометрии было проведено измерение микротвердости, а также микроструктурные исследования. DSC и дилатометрические исследования старения закаленного сплава Ag–7.5 мас. % Cu указывают на двухстадийный характер распада: возникновение нанозародышей на первой стадии и выделение интерметаллидной фазы по границам зерен на втором этапе. Определенные методом Киссинджера энергии активации распада на первом и втором этапах равны соответственно 73.9 и 80.0 кДж/моль. Они значительно ниже, чем представленные в литературе данные, около 110 кДж/моль. Предполагается, что это расхождение связано с некоторыми различиями химического состава, условиями термообработки, методов подготовки образцов, диаметра зерен и строения доминирующих поверхностей раздела по границам зерен.

Ряд экспериментов был осуществлен на сплаве Al–Cu (1.95% Cu) после изотермического отжига закаленного сплава при 130°C в течение 1/6 –

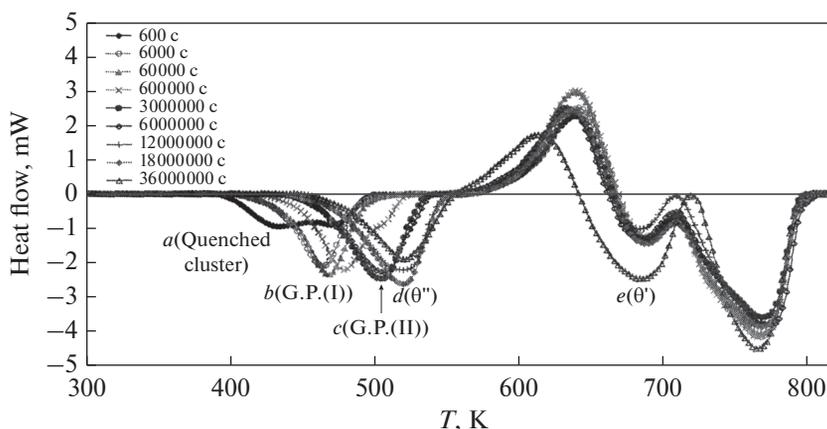


Рис. 11. DSC-кривые нагрева образцов сплава Al–1.9 ат. % Cu, состаренных при 403 К в течение различного времени. Скорость нагрева 0.167 К/с [88].

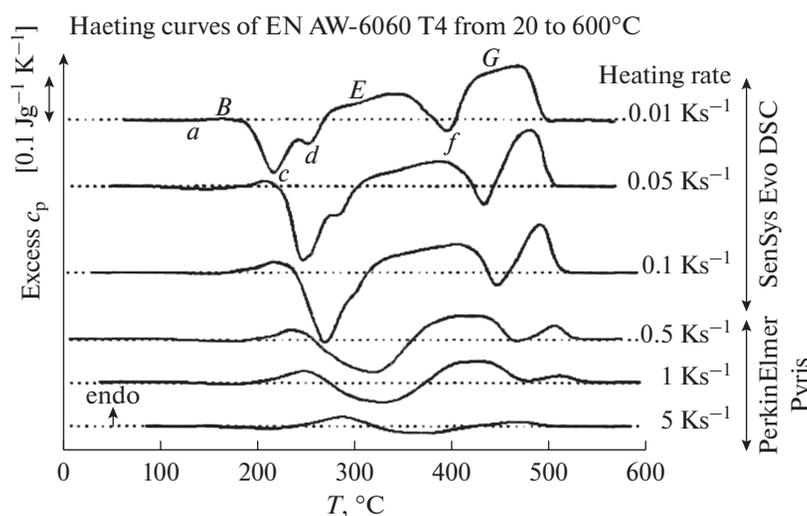


Рис. 12. DSC зависимости, полученные при различных скоростях нагрева сплава EN AW-6060 T4 [89].

10000 ч [88]. При этом в зависимости от времени старения формировались различные по составу и морфологии продукты распада: от зон Гинье-Престона до θ' и θ -фазы. При последующих нагревах с различными скоростями их растворение с соответствующими эндотермическими эффектами происходило в различных температурных интервалах (см. рис. 11).

Кривые DSC показывают шесть эндотермических пиков, появляющихся при растворении стабильных/метастабильных фаз, которые ранее сформировались во время изотермического отжига. Второй эндотермический пик b был приписан G.P. (I), третий пик c – G.P. (II), пятый пик e – θ' и шестой пик f – θ . Первый эндотермический пик a и четвертый пик d , пока не могут быть объяснены, исходя из общепринятой интерпретации.

Относительно недавно были опубликованы работы по исследованию методами DSC процессов растворения и выделения интерметаллидных фаз в сплаве системы Al–Mn–Fe–Si с добавкой Mg (см. [89–92]). Так, например, в работе [89] представлены результаты DSC (PerkinElmer Pyris Diamond DSC), которые фиксируют поглощение или выделение тепла при растворении (нагрев) или выделении (охлаждение) интерметаллидов на базе $MgAl_2$. В качестве иллюстрации можно представить данные DSC для различных скоростей нагрева (рис. 12).

В этой работе обращается внимание на тот факт, что сравнение измерений, проведенных с различными скоростями нагрева или охлаждения (β) и на образцах различной массой (m_s), требует нормализации измеренного теплового потока до значения так называемой избыточной удельной

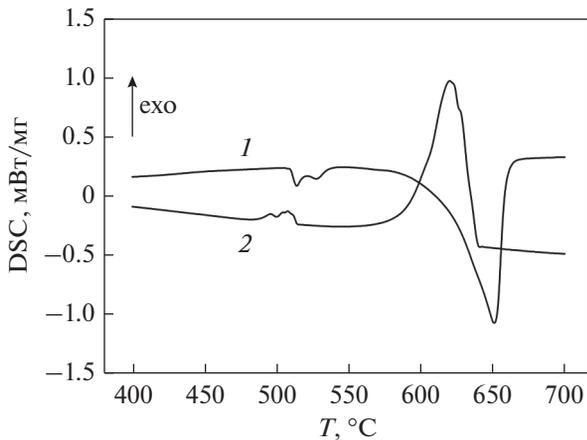


Рис. 13. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) сплава Д1. Скорость термоциклирования 10 К/мин [94].

теплоемкости (C_{pexcess}). Последняя определяется в соответствии с уравнением (см. [14, 93]), где \dot{Q}_S и \dot{Q}_{Bl} – тепловой поток при нагреве с образцом и базовый тепловой поток соответственно.

$$C_{\text{pexcess}} = \frac{\dot{Q}_S - \dot{Q}_{Bl}}{m_s \beta} \quad (\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}). \quad (2)$$

Из приведенных данных видно влияние скорости нагрева на дифференциацию calorimetric effect. Такие исследования проведены в широком диапазоне скоростей нагрева: от 0.6 до 120 К/мин. В работе [90] от 0.18 до 300 К/мин.

Как показано на рис. 12, кривая непрерывного нагрева начинается со слабого экзотермического пика (а). Этот пик рассматривается как образование кластеров. Впоследствии возникает экзотермический пик (b), который интерпретируется как растворение кластеров и GP-зон. GP-зоны уже сформировались во время естественного старения (T4). После этого происходят две экзотермические реакции осаждения. Пик (c) обычно рассматривается как образование метастабильной фазы β' , а пик (d) интерпретируется как образование метастабильной фазы β'' . Как показано на рис. 12, два пика могут быть разделены только при низких скоростях нагрева. С увеличением скорости нагрева две реакции перекрываются, так что пики не могут быть разделены. Эндотермический пик (e) можно рассматривать как растворение ранее сформированных фаз β'' и β' . Последующий экзотермический пик (f) можно интерпретировать как образование равновесной фазы β (Mg_2Si). Эндотермический пик (g) указывает на растворение β -фазы и всех других вторичных фаз, которые ранее полностью не растворились. Кроме того, на рис. 12 показано, что реакции обычно сдвигаются к более высоким температурам с увеличением ско-

рости нагрева. Выделения промежуточных фаз подавляются с увеличением скорости нагрева. Реакции растворения и осаждения контролируются диффузией и, следовательно, являются зависимыми от времени процессами. Реакции выделения все больше подавляются с ростом скорости нагрева, по сравнению с реакцией растворения. Это объясняется более длинными диффузионными путями, необходимыми для образования выделения, чем при его растворении.

Однако в рассматриваемых работах не определялись такие термодинамические характеристики фазовой трансформации как энтальпия, энтропия и энергия активации. Не рассматривалась также природа расщепления эндотермических пиков на ряд подпиков, что могло бы являться свидетельством реализации перекрывающихся друг друга нескольких механизмов растворения (выделения) интерметаллидной фазы.

В работе [94] при исследовании закономерностей плавления и кристаллизации сплавов Д19 (4.0% Cu, 1.7% Mg, 0.5% Mn) и Д1 (4.6% Cu, 0.8% Mg, 0.7% Mn) методом DSC (STA “Jupiter” 449) в атмосфере аргона (99.9995% Ar), при температурах ниже температуры плавления этих сплавов были обнаружены эндотермические (нагрев) или экзотермические (охлаждение) особенности на соответствующих зависимостях сигнала DSC от температуры. В дальнейшем изучение обнаруженных явлений было осуществлено в [95].

На рис. 13 показан типичный характер изменения сигнала DSC при нагреве выше температуры плавления и последующего охлаждения из жидкого состояния сплава Д1. На DSC-кривой фиксируются две области, характеризующие развитие эндо- и экзотермических процессов.

Высокотемпературная область (550–650°C) отражает процессы плавления (нагрев) и кристаллизации (охлаждение) этого сплава. Обуславливающие данный процесс механизмы обсуждены в [29].

Низкотемпературная (480–520°C) особенность, судя по температуре ее наблюдения на кривой DSC, возникает при достижении границы существования твердого раствора (α -фазы) в сплавах системы Al–Cu (рис. 14).

Таким образом, вблизи линии ограниченной растворимости при охлаждении или нагреве фиксируются два, казалось бы, относительно слабо выраженных тепловых эффекта (~ 8 –12 Дж/г).

Однако при рассмотрении calorimetric effects в данном случае необходимо ввести коррекцию для учета действительной массы вещества, участвующей в этой реакции, как это было ранее описано для систем металл–водород. В данном конкретном случае они оказались приблизительно равными 90 Дж/г. Это заметно меньше, чем энергетика процессов плавления или кристаллизации в этом сплаве (230–244 Дж/г). Тепловой эффект меньше и при сопоставлении с

данными, полученными при выделении гидридной фазы из твердого раствора в сплавах систем V–H (240 Дж/г) или Nb–H (200 Дж/г) [66, 67, 72].

Анализ структуры эндо- или экзотермического пиков при нагреве и охлаждении сплава вблизи линии ограниченной растворимости показывает, что их можно представить как наложение двух подпиков (Split-Pearson7). Один из таких подпиков (P_2) отражает процесс, протекающий во всем температурном интервале регистрируемого превращения, тогда как другой (P_1) охватывает ограниченный по температуре низкотемпературный интервал превращения. Его появление отвечает началу фазового перехода при нагреве (см. рис. 14) или завершению экзотермического превращения при охлаждении сплава.

Исследование влияния скорости нагрева на калориметрические эффекты вблизи линии ограниченной растворимости показало, что в данном диапазоне скоростей нагрева не обнаружено заметного влияния на температуру начала превращения и положение максимума пика P_1 . Этот факт позволяет предположить, что здесь реализуется механизм бездиффузионного этапа превращения. Температура завершения растворения второй фазы с увеличением скорости нагрева смещается, как и максимум P_2 , в сторону более высоких температур. Данное обстоятельство позволяет использовать метод Киссинджера [15] для определения энергии активации процесса, ответственного за появление максимума P_2 . Полученное значение $-Q_a = 920 \pm 120$ кДж/моль. Это заметно больше, чем значение энергии активации процессов, контролируемых только диффузионными процессами [16, 17].

Итак, особенностью проявления калориметрических эффектов при нагреве и охлаждении сплава Д1 при всех уровнях сглаживания экспериментальных результатов является наличие локализованных эндо- или экзотермических максимумов по достижению температур начала выделения интерметаллида, Θ -фазы, из α -фазы при охлаждении или при завершении ее растворения в α -твердом растворе при нагреве. Протекающие при этом процессы представляют собой наложение различных по способу реализации механизмов фазовой трансформации. Существенно, что наблюдаемые эффекты и отвечающие им закономерности не вытекают из принятых в настоящее время представлений о кинетике и механизмах распада твердых растворов или растворения избыточных фаз (см. [12–14, 16, 96]).

Поскольку растворимость интерметаллидной фазы в твердом растворе (α -фазе) на ДС Al–Cu монотонно зависит от температуры, то и количество новой фазы, выделяющейся из твердого раствора согласно правилу отрезков, практически также зависит от этого параметра. Поэтому, в общем случае, тепловой эффект превращения дол-

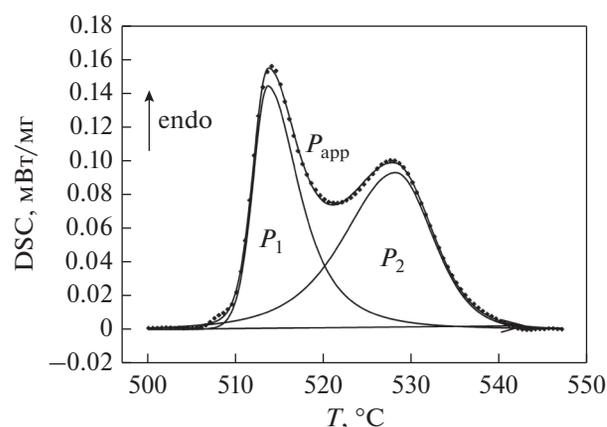


Рис. 14. Структура эндотермического пика при нагреве сплава Д1. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики. Скорость нагрева 10 К/мин [95].

жен был бы пропорционален теплоте превращения и количеству выделения (растворения) участвующих в данном процессе фаз. Это количество монотонно изменяется вместе с изменением температуры. Следовательно, в связи с такой кинетикой выделения (растворения) не приходится ожидать каких-либо особенностей на кривых DSC при нагреве или охлаждении данного сплава в этом интервале температур. Эксперимент не подтверждает этого. Вблизи линии ограниченной растворимости наблюдается ускоренное выделение или поглощение тепла. Причем, согласно правилу отрезков, в этом случае количество участвующей в превращении интерметаллидной фазы должно быть весьма невелико.

Если же исходить из того, что из α -твердого раствора, содержащего около 4,6 мас. % меди, выделяется интерметаллид на основе CuAl_2 , содержащий приблизительно 54 мас. % меди (см. диаграмму состояния Al–Cu), то его появлению должно предшествовать расслоение α -твердого раствора на области с высоким, близким к концентрации меди в интерметаллиде, и с низким (α -фаза) содержанием меди. Т.е. необходимой предпосылкой для выделения новой фазы является возникновение концентрационных флуктуаций. В этих обогащенных медью микрообъемах, по видимому, и совершается первоначальное зарождение кристаллов новой фазы, возможно по механизму бездиффузионного массивного превращения (см. [17]). Огромное число таких участков и спонтанный характер образования центров выделения обуславливают заметный тепловой эффект, приводящий к появлению калориметрических особенностей на кривых DSC в районе 480–520°C. Дальнейшее развитие превращения, как предполагается, идет не столько за счет возникновения новых центров, сколько за счет роста уже существующих выделений интерметаллида.

При нагреве двухфазных сплавов, содержащих в матрице включения интерметаллида, также 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. По-видимому, и здесь частично реализуется обратный переход частиц интерметаллида в обогащенные медью микроучастки α -фазы также по механизму массивного превращения ([17]).

Таким образом, совокупность представленного материала позволяет считать, что сложившиеся к настоящему времени представления о механизме распада твердых растворов или их образовании из двухфазных смесей требуют определенной корректировки. Эти фазовые трансформации осуществляются механизмами, ведущими к локализованному выделению или поглощению тепла при приближении к линии ограниченной растворимости на диаграмме состояния соответствующих двухкомпонентных сплавов. Имеются основания полагать, что установленные закономерности носят более общий характер, и могут наблюдаться и в других двухкомпонентных сплавах с близкими по типу диаграммами состояния.

Если попытаться выделить нечто общее, что объединяет эти многочисленные исследования методами DSC-распада и образования твердых растворов, то главным, с нашей точки зрения, является фиксация следующего в настоящее время уже неоспоримого факта: непосредственно вблизи линии ограниченной растворимости на ДС сплавов на DSC-кривых как при охлаждении, так и при нагреве наблюдается скачок скорости и величины теплового эффекта. Необычным при этом является то, что вблизи линии ограниченной растворимости, согласно известному *правилу отрезков*, в реакции участвует весьма незначительная доля претерпевающего превращения вещества. Попытка дать объяснение этой ситуации сделана в [95].

5. АМОΡФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ МЕТАЛЛ–МЕТАЛЛ

Вопросы поведения при нагреве аморфных сплавов (АМС) металл–металлоид ($Me-M$) уже достаточно давно изучаются экспериментально и теоретически [97, 98]. Для АМС такого типа при нагреве на кривых DSC обычно наблюдаются в районе температур кристаллизации два часто перекрывающихся друг друга экзотермических максимума. Принятое в настоящее время понимание происходящих при такой перестройке процессов (явлений) связывают с расслоением при нагреве первоначально однородной аморфной матрицы на две, достаточно обособленные друг от друга, области. В каждой из них в соответствующих, но обычно близлежащих температурных интервалах,

реализуется переход аморфного состояния в кристаллическое. Выделяющиеся кристаллические фазы характеризуются своим составом и кристаллогеометрией (например, фаза $MS-I$, фаза $MS-II$). Если атомов металлоида окажется меньше 25 ат. %, то будет наблюдаться только один экзотермический максимум, и одна стадия перехода.

Что же касается аморфных сплавов металл – металл (Me_1-Me_2), то ситуация здесь менее однозначна.

5.1. Кристаллизации аморфных сплавов типа $Nb_{60}Ni_{40}$

Для аморфных сплавов Me_1-Me_2 , в широком интервале концентраций (25–75 ат. %) образующих компонентов, при кристаллизации наблюдается, как правило, только один экзотермический максимум. Одним из исключений из этого правила являются аморфные сплавы системы Ni–Nb [99–104]. Быстрозакаленные сплавы этой системы, близкие по составу к эвтектическим, при нагреве кристаллизуются с появлением на DSC-кривых ряда хорошо дифференцированных друг от друга экзотермических максимумов, что особенно заметно при легировании таких сплавов Sn [104].

Для сплавов системы Ni–Nb для интерпретации происходящих при кристаллизации процессов обычно привлекается та же последовательность явлений, которая была предложена и при описании кристаллизации аморфных сплавов $Me-M$.

Такой подход не учитывает принципиальное отличие в типах межатомных связей в аморфных сплавах $Me-M$ и Me_1-Me_2 . В сплавах $Me-M$ значительная доля связей принадлежит к ковалентному типу, тогда как в аморфных сплавах Me_1-Me_2 – металлическому. Кроме того, и это существенно, коэффициенты диффузии металлических атомов в сплаве Me_1-Me_2 на порядки меньше коэффициентов диффузии атомов металлоидов в аморфных сплавах $Me-M$. Это ставит под сомнение возникновение контролируемого только диффузией расслоения аморфной матрицы в сплавах Me_1-Me_2 , как это, возможно, имеет место перед кристаллизацией сплавов $Me-M$.

В связи с этим имелись веские основания искать для описания процессов кристаллизации аморфных сплавов Ni–Nb иную, отличную от предложенных, концепцию такого перехода. В работе [105] DSC и TG (NETZSCH STA-459 Jupiter) были осуществлены в среде аргона при нагреве с различными скоростями АМС типа $Nb_{60}Ni_{40}$ (57.6% Nb, 42.4% Ni). При этом на DSC кривой (рис. 15) в интервале температур 600–800°C фиксируются три хорошо дифференцированных друг от друга экзотермических максимума.

После нагрева выше 800°C и охлаждения до комнатной температуры фиксируется только кристаллическое строение сплава. Структуру кристаллических фаз идентифицировать по имеющимся

справочным материалам не удалось. По крайней мере, это не соединение Nb_6Ni_7 , которое должно, согласно диаграмме состояния Nb–Ni [106], присутствовать после кристаллизации этого состава. Несмотря на это, ясно, что в интервале температур наблюдения экзотермических эффектов совершается переход от аморфного состояния к кристаллическому.

С увеличением скорости нагрева температуры максимумов всех трех пиков смещаются в область более высоких температур. Это обстоятельство позволяет воспользоваться методом Киссинджера (см. [15]) для оценки энергии активации процессов, ответственных за появление первого, второго и третьего экзотермических пиков. Они оказались равными для первого пика 630 кДж/моль, второго – 550 кДж/моль, третьего – 510 кДж/моль. Погрешность в определении этих величин была около 15%. Поэтому полученные результаты следует трактовать как некоторую тенденцию, поскольку значения энергии активации могут лежать в интервале значений колебания этих величин при их определении. С другой стороны, близость значений энергии активации перехода может свидетельствовать о близости механизмов трансформации от одного структурного состояния сплава к другому.

Вид второй производной сигнала DSC по температуре (см. рис. 15) позволяет считать, что процессы, ответственные за появление экзотермических пиков при переходе от аморфного состояния к кристаллическому, связаны с фазовыми превращениями I рода [12–14].

Возникновение отмеченных экзотермических эффектов на DSC-кривых не является следствием последовательных превращений уже возникших кристаллических образований в другие при повышении температуры. Переходы из одной кристаллической модификации в другую, например, при аллотропических превращениях, сопровождаются при нагреве поглощением тепла, тогда как в нашем случае все три пика характеризуют реализацию экзотермического процесса.

Остается допустить, что после сверхбыстрого охлаждения в аморфном сплаве уже сосуществуют достаточно хорошо структурно обособленные дифференцированные типологически и композиционно аморфные области, каждая из которых при последующем нагреве претерпевает кристаллизацию в своем интервале температур. На то, что в расплаве металлов могут формироваться и сосуществовать области с различным ближним порядком, указывают ряд исследований, в частности [107–109].

Таким образом, на базе анализа данных DSC возможно предложить иную концепцию для описания мультиплетного характера экзотермических эффектов при кристаллизации аморфного сплава $Nb_{60}Ni_{40}$, чем это принято в настоящее время.

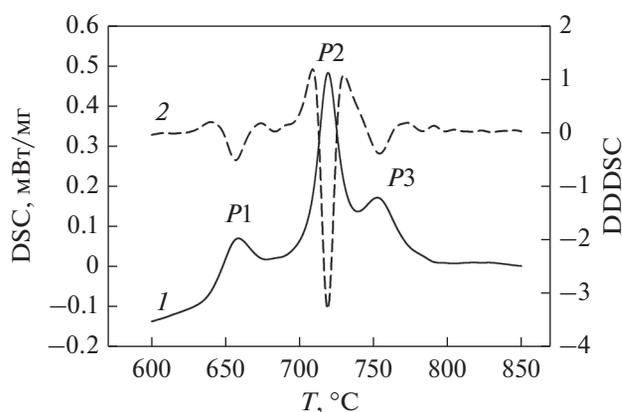


Рис. 15. Зависимость сигнала DSC (1) и его второй производной (2) от температуры нагрева сплава NiNb. Скорость нагрева – 20 К/мин. P1, P2, P3 – экзотермические пики [105].

5.2. Аморфные сплавы на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu

В одной из первых публикаций, связанных с изучением кристаллизации быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ квазибинарной системы Ti–Ni–TiCu, использовался метод DSC на приборе Perkin Elmer Pyris [110]. Образец рентгеноаморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ нагревали в калориметре в среде высокочистого аргона (99.9999 Ar) со скоростью 3, 10, 20, 40 К/мин. В районе 350–450°C наблюдался экзотермический максимум, связанный с переходом сплава из аморфного в кристаллическое состояние. Это подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа (РСА). С увеличением скорости нагрева температура, соответствующая максимальной скорости превращения, смещалась в область более высоких температур, что с одной стороны, свидетельствовало о том, что контролируемый такой переход механизм имеет диффузионную природу, а с другой, позволяло методом Киссинджера сделать оценку энергии активации перехода данного сплава из аморфного состояния в кристаллическое. Она оказалась равной 674 кДж/моль. Для сплава такого же состава в работе [111] приведено значение энергии активации 306 кДж/моль, а для сплава $Ti_{67}Ni_{33}$ – 345 кДж/моль [112].

Такие сплавы на базе интерметаллида TiNi, легированные медью, гафнием, цирконием и другими элементами, достаточно давно [113–120] исследуются экспериментально и теоретически, и некоторые из них нашли практическое применение как сплавы с эффектом памяти формы. Однако в большинстве случаев процесс перехода их в кристаллическое состояние описан (с точки зрения присущих этому процессу термодинамических параметров) эпизодически, поскольку основное внимание исследователей было сосредоточено на

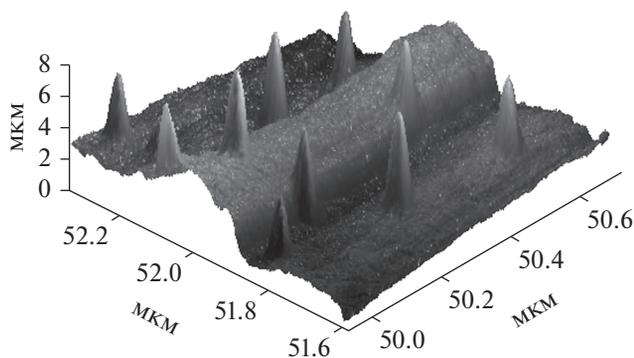


Рис. 16. Строение поверхности АМС $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходном состоянии. 3D представление [121].

получении кристаллических или аморфно-кристаллических состояний, претерпевающих при последующем охлаждении термоупругие мартенситные превращения ($B2 \rightarrow B19$, $B2 \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow R$ и т.п.). Следствием такого типа фазовых трансформаций в определенных условиях было то, что эти сплавы после кристаллизации могли демонстрировать эффект памяти формы.

Несмотря на то, что сплавы классифицируются как рентгеновски аморфные, высока вероятность того, что в действительности они содержат в заметном и неконтролируемом количестве области (кластеры), уже имеющие кристаллическую структуру, но размер которых меньше разрешающей способности стандартных методов рентгеноструктурного анализа ($d < 10^{-5}$ см).

Это, в частности, можно видеть при рассмотрении поверхности рентгеноаморфного сплава [121] в атомно-силовом микроскопе (рис. 16). Интересны в этом отношении и данные работы [119].

На рис. 16 видны некие нормальные к поверхности аморфной ленты образования, похожие на элементы строения прошедшего рекристаллизационный отжиг сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. При комнатной температуре это могут быть кристаллы термоупругого мартенсита $B19'$: в процессе нагрева еще до достижения температуры расстеклования возможно на них происходит образование зародышей кристаллизации, что обуславливает в большинстве случаев многостадийные механизмы перехода от аморфного состояния к кристаллическому.

Развитие этих исследований было осуществлено в [122] в направлении определения термоактивационных параметров кристаллизации методами DSC (STA 449 "Jupiter", Netzsch). Скорость нагрева образцов составляла 5, 10, 20, 40 К/мин. Атмосфера печи – высокочистый аргон.

Типичный вид изменения сигнала DSC при нагреве АМС базового состава и легированного гафнием представлен на рис. 17. Результаты анализа данных DSC [122] представлены на рис. 18.

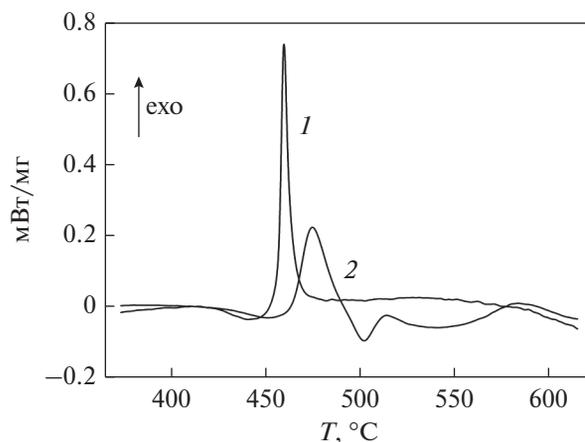


Рис. 17. DSC-кривые нагрева сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (1) и $Ti_{39.2}Ni_{24.8}Hf_{10}Cu_{25}$ (2) [122].

Разброс значений ΔH и ΔS , приведенный на рис. 18, и, казалось бы, отсутствие видимой связи между составом сплава и значениями энтропии и энтальпии расстеклования являются, с нашей точки зрения, следствием неопределенности информации о реальном состоянии сплавов после сверхбыстрой закалки. И только тогда, когда, в частности, количество гафния в композиции становится достаточно заметным, энтальпия и энтропия фазового перехода реагируют на его появление увеличением своих значений.

Что касается данных о величинах энергии активации процесса расстеклования, то вполне очевидна однозначная тенденция к увеличению Q_a с увеличением доли тугоплавких компонентов в рассматриваемых сплавах. Это и понятно, поскольку в отличие от методики определения энтальпии, где тепловой эффект фазового перехода нормируется на начальную массу вещества, в методе Киссинджера используемая для анализа информация содержит только один параметр – температуру максимума экзотермического пика. Количество реально участвующего в превращении вещества здесь играет совсем иную роль, чем при определении энтальпии.

Таким образом, определение истинных значений энтальпии и энтропии процесса перехода сплава из аморфного состояния в кристаллическое при нагреве ограничено неопределенностью исходного состояния рентгеноаморфного сплава, в котором может содержаться трудно контролируемое количество мелкодисперсной кристаллической фазы и "замороженных" центров кристаллизации. В последнем случае сокращается работа на образование зародыша кристаллизации, что, в частности, принципиально отличает процесс кристаллизации сплава из жидкости от перехода сплава из аморфного состояния в кристаллическое при его нагреве.

Сплав	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}^*$	Q_a , кДж/моль	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/моль К
$^1\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$	455	240 ± 10	1180 ± 100	1.60 ± 0.10
$^2\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$	459	470 ± 40	1300 ± 50	1.75 ± 0.15
$^3\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$	452	350 ± 180	920 ± 130	1.25 ± 0.20
$\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{0.7}$	455	470 ± 10	1550 ± 20	2.10 ± 0.10
$\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{24.4}\text{Al}_{0.6}$	457	500 ± 30	1220 ± 60	1.50 ± 0.15
$\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{10}$	506	620 ± 30	1160 ± 20	1.50 ± 0.30
$\text{Ti}_{30.2}\text{Ni}_{49.8}\text{Hf}_{20}$	524	690 ± 50	690 ± 50	0.90 ± 0.10
$\text{Ti}_{40.5}\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{9.5}$	493	810 ± 130	770 ± 20	1.00 ± 0.05
$\text{Ti}_{38.6}\text{Ni}_{49.4}\text{Hf}_6\text{Zr}_6$	496	750 ± 90	550 ± 70	0.60 ± 0.05
$\text{Ti}_{40.5}\text{Ni}_{45}\text{Hf}_{9.5}\text{Cu}_5$	496	930 ± 420	810 ± 30	1.10 ± 0.10
$\text{Ti}_{40.7}\text{Ni}_{41.8}\text{Hf}_{9.5}\text{Cu}_8$	489	930 ± 420	810 ± 10	1.10 ± 0.05
$\text{Ti}_{40.8}\text{Ni}_{39.8}\text{Hf}_{9.5}\text{Cu}_{10}$	487	1000 ± 400	690 ± 80	1.10 ± 0.10
$\text{Ti}_{40.7}\text{Ni}_{34.8}\text{Hf}_{9.5}\text{Cu}_{15}$	487	700 ± 200	1050 ± 200	1.40 ± 0.30
$\text{Ti}_{39.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Hf}_{10}\text{Cu}_{25}$	475	430 ± 30	2200 ± 90	2.90 ± 0.30

Рис. 18. Термоактивационные параметры кристаллизации сплавов на базе системы TiNi–TiCu [122]. ^{1,2,3} – различные плавки. $T, ^\circ\text{C}^*$ – температура минимума эндотермического пика дана для скорости нагрева 10 К/мин.

5.3. Вейвлет-анализ калориметрических эффектов при кристаллизации аморфных сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ и $\text{Ti}_{40.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{10}$

В отличие от DSC-кривых, для сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ введение в композицию гафния приводит (см. [123]) к усложнению экзотермического процесса в районе температур перехода из аморфного состояния в кристаллическое (рис. 19). Вместо одного экзотермического пика на DSC-кривой сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, для сплава $\text{Ti}_{40.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{10}$ характерно появление нескольких экзотермических пиков. Причем, площадь под первым пиком, которая пропорциональна количеству тепла, выделившемуся при данном процессе, больше, чем площадь под единственным пиком для сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ – 34 и 24 Дж/г соответственно.

Расщепление первого экзотермического пика на DSC-кривой для сплава TiNiHfCu на два подпика и появление дополнительных экзотермических участков следует рассматривать как результат того, что легирование гафнием приводит при заливке расплава к расслоению полученного аморфного состояния на ряд локализованных по химическому (концентрационному) и топологическому

признакам объемов. Их переход в кристаллическое состояние при нагреве сплава совершается в различных температурно-временных интервалах (см. также [113, 114]). Характерно, что высокотемпературные экзотермические пики (P2 и P3) не расщепляются при попытке представить их как результат наложения двух или более подпиков (см. рис. 19).

При вейвлет-анализе данных DSC был использован непрерывный вейвлет (см. [124, 125]):

$$\omega(a, b) = a^k \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \psi^* \left(\frac{t-b}{a} \right) dt, \quad (3)$$

где $\psi_{a,b}(t) = \psi(t) = \psi \left(\frac{t-b}{a} \right)$ – вещественная или комплексная функция, называемая анализирующим вейвлетом; a – параметр, отвечающий за масштаб (период) $\psi_{a,b}(t)$; b – параметр, отвечающий за положение (сдвиг); k – показатель степени масштабного множителя (в нашем случае взят за 1). В качестве анализирующего вейвлета был выбран вейвлет Морле $\psi(t) = e^{i\omega_0 t} e^{-t^2/2}$.

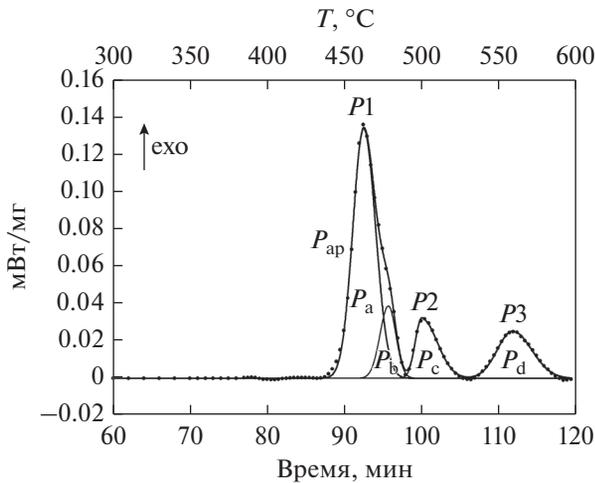


Рис. 19. Структура экзотермических пиков на DSC кривой нагрева сплава $\text{Ti}_{40.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Hf}_{10}\text{Cu}_{25}$. Точки – экспериментальные результаты. $P_{ар}$ – результат аппроксимации экспериментальных результатов подпиками P_a, P_b, P_c, P_d [123].

Как видно из представленных на рис. 20 данных вейвлет-анализа по данным DSC-сплава $\text{Ti}_{40.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{10}$, в районе времен (температур) существования первого экзотермического пика на вейвлет-плоскости наблюдается область с выраженной интенсивностью возбуждения DSC сигнала (тепловой поток, нормированный на единицу веса образца). Установлена вполне определенная корреляция DSC-сигнала и его второй производной с данными вейвлет-анализа. Такая закономерность справедлива и для других экзотермических пиков на кривой DSC: температуры проявления этих особенностей близки к температурам расположения подпиков (см. рис. 19), аппроксимирующих первый и последующие экзотермические максимумы на кривой DSC-сигнала. Однако для сплава TiNiCu , в отличие от сплава TiNiHfCu , на вейвлет-плоскости наблюдается только одна выделенная температурно-временная область в районе основного экзотермического максимума.

Она характеризуется более высокой частотой процесса перехода, чем это имеет место для сплава TiNiHfCu . Типично, что зарождение таких особенностей на вейвлет-плоскости наблюдается при заметно меньших временах (температурах) и распространяется на значительно больший интервал времен (температур), чем это следует из анализа первой и второй производных сигнала DSC. Имеется тенденция к ослаблению интенсивности характерных областей на вейвлет-плоскости в районе нахождения второго и, особенно, третьего пика (рис. 19, 20). При этом изменяются и частотно-временные характеристики процесса кристаллизации. По-видимому, это может быть следствием как уменьшения количества

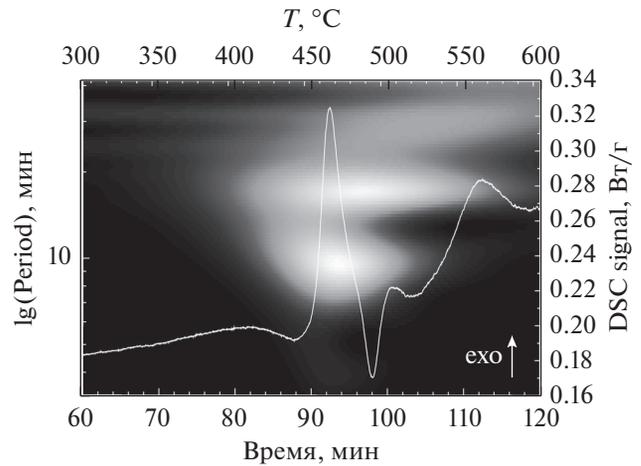


Рис. 20. Вейвлет-преобразование данных DSC в районе времен (температур) перехода сплава $\text{Ti}_{39.2}\text{Ni}_{24.8}\text{Hf}_{10}\text{Cu}_{25}$ из аморфного состояния в кристаллическое [123].

вещества, участвующего в данном процессе, так и (или) теплового эффекта кристаллизации.

Таким образом, результаты вейвлет-анализа указывают на то, что процессы перехода аморфного состояния в кристаллическое в аморфных сплавах металл–металл, имеют более сложную природу, чем это принято было считать исходя из результатов традиционного анализа и данных по DSC.

Величины, отложенные по оси ординат (период), обратно пропорциональны “характеристической” частоте процесса кристаллизации. Уменьшение периода для высокотемпературных экзотермических пиков (подпика P_b и пика P_2) свидетельствуют о том, что частота элементарных актов кристаллизации в этом случае меньше, чем в области времен (температур) реализации низкотемпературного экзотермического процесса. Кроме того, отмечается (см. рис. 19) перекрытие по частотно-временным характеристикам подпика P_a , подпика P_b и основных экзотермических пиков в этом спектре сигналов DSC. Это показывает, что фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов типа металл–металл имеют выраженный стохастический характер.

Судя по всему, исходное состояние сплава TiNiHfCu представляет собой спектр локализованных в объеме и отличающихся друг от друга композиционным и концентрационным порядком областей, имеющих собственную температуру спонтанной кристаллизации и присущие им тепловые эффекты фазовой трансформации. Точно так же, как кривая намагничивания ферромагнетиков складывается из скачков переориентации векторов спонтанной намагниченности отдельных доменов, так и кривые DSC-сигнала в обла-

сти кристаллизации аморфного сплава представляют собой, как предполагается, осредненный тепловой эффект фазового перехода в отдельных микрообъемах вещества (теория замороженных центров кристаллизации). Поскольку возникновение зародышей кристаллизации представляет собой спонтанный процесс, в том числе и в отношении дальнейшего роста таких зародышей [16, 126, 127], то высказанное предположение не лишено оснований.

Считается (см., напр., [97, 98, 126, 127]), что процессы кристаллизации в этих сплавах подчиняются нормальной кинетике — зарождению и росту кристаллов новой фазы. Однако полученные результаты позволяют предположить несколько иную кинетику такого перехода: в далеких от термодинамического равновесия (перехожденная жидкость) условиях, при наличии высокого термодинамического стимула, превращение развивается не столько за счет роста возникших на определенном этапе перехода кристаллических зародышей, сколько за счет спонтанного возникновения большого числа новых кристаллических образований, заполняющих в короткое время практически весь кристаллизующийся объем сплава. Данное предположение не противоречит концепции представления аморфного металлического сплава как конгломерата “замороженных” нанокристаллитов. Эти же закономерности, как известно, лежат в основе получения нанокристаллического состояния при кристаллизации аморфных композиций.

Таким образом, применение вейвлет-анализа к данным DSC при кристаллизации аморфных сплавов металл–металл позволяет выявить неизвестные ранее закономерности, присущие такому типу фазовой трансформации: частотно-временной спектр перехода; перекрытие этапов превращения; развитие фазовой трансформации в более широком диапазоне времен (температур), чем это фиксируется традиционными методами анализа данных DSC.

5.4. Общие закономерности влияния водорода на процессы кристаллизации быстрозакаленных аморфных сплавов на основе квазибинарной системы TiNi–TiCu

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения исследованы процессы кристаллизации при нагреве легированных алюминием, железом, гафнием и цирконием быстрозакаленных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu до и после насыщения водородом [128, 129]. Установлены общие закономерности такого перехода. В связи с этим появилась возможность сформулировать некоторые общие закономерности поведения аморфных металлических сплавов этого класса при нагреве (см. [130]).

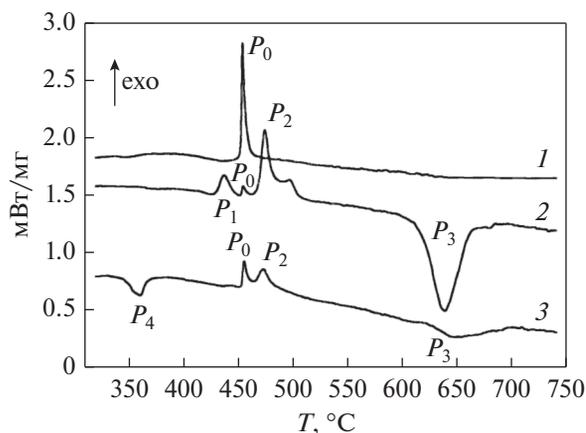


Рис. 21. DSC-кривые нагрева сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ до (1), после (2) насыщения водородом ($i_c = 150 \text{ А/м}^2$, $t = 30 \text{ мин}$) и выдержки 6 лет после наводороживания (3) [129].

В АМС без водорода переход из аморфного состояния в кристаллическое в большинстве случаев совершается в одну стадию (один экзотермический пик P_0). Исключение относится к АМС с цирконием и гафнием. Типичный вид сигналов DSC при нагреве сплава до и после его насыщения водородом показан на рис. 21.

Экзотермический пик P_0 на кривой DSC (см. рис. 21) отвечает процессу кристаллизации аморфной матрицы и для этой группы сплавов характеризуется значениями энтальпии $\Delta H = 980\text{--}3230 \text{ Дж/моль}$ и энтропии $\Delta S = 1.3\text{--}4.0 \text{ Дж/(моль К)}$. Высокие значения энтальпии и энтропии относятся к сплавам, содержащим цирконий и гафний.

При нагреве содержащих водород квазибинарных быстрозакаленных сплавов системы TiNi–TiCu обычно одностадийный процесс расстеклования заменяется многостадийным (см. рис. 21). Более того, при нагреве до температур, существенно превышающих температурный интервал кристаллизации, регистрируется протекание процессов со значительным поглощением тепла (эндотермический пик P_3).

С теми или иными вариациями такие зависимости являются типичными и для других исследованных аморфных сплавов: TiNiCuFe, TiNiCuAl, TiNiCuHf, TiNiCuZr и других [129, 130].

Естественно для каждого конкретного сплава имеются свои как продолжительность насыщения водородом, так и плотность катодного тока, обеспечивающие при последующем нагреве регистрацию всех отмеченных эффектов.

Исследование методами РСА обычно не выявляет в структуре насыщенных водородом аморфных сплавов новых кристаллических фаз. Наблюдается лишь некоторое уширение гало и сниже-

ние общего фона. Более детальный анализ и вид второй производной сигнала DSC в содержащих водород сплавах показали, что DSC-кривую в районе температур перехода из аморфного состояния в кристаллическое можно представить как суперпозицию нескольких экзотермических пиков выделения. Таким образом, в содержащих водород сплавах переход из аморфного состояния в кристаллическое обычно совершается в несколько стадий. При этом стадии P_0 , P_1 и P_2 частично перекрывают друг друга.

С увеличением продолжительности насыщения сплавов водородом увеличивается тепловой эффект экзотермического процесса. Общее количество выделенной при расстекловании энергии в содержащих водород сплавах может в несколько раз превышать то, которое выделяется при кристаллизации сплавов без водорода. Например, для сплава $Ti_{50.2}Ni_{24.6}Cu_{24.6}Al_{0.6}$, соответственно, ~ 66.4 и 21.5 Дж/г. Для сплава $Ti_{50.0}Ni_{25.0}Cu_{25.0}$ получены значения ~ 70 и ~ 16.5 Дж/г; для сплава $Ti_{50.2}Ni_{24.6}Cu_{24.5}Fe_{0.7}$ ~ 65 и ~ 24.3 Дж/г; для сплава $Ti_{50.0}Ni_{40.0}Hf_{10.0}$ ~ 60 и ~ 16 Дж/г. Это свидетельствует о том, что в структуре насыщенного водородом сплава существуют аморфные композиции, кристаллизация которых при нагреве сопровождается существенно большими тепловыми эффектами, чем при отсутствии в сплавах водорода. Следовательно, введение водорода в быстрозакаленные сплавы на основе квазибинарной системы TiNi–TiCu ведет к увеличению запаса внутренней энергии системы, избыток которой выделяется в виде тепла при кристаллизации.

Основное количество тепла, обусловленного расстеклованием в содержащих водород сплавах, обычно выделяется на стадии P_2 , расположенной при более высокой температуре, чем экзотермический пик P_0 , характеризующий переход сплавов без водорода из аморфного в кристаллическое состояние. Введение водорода не только усложняет механизмы кристаллизации, но и приводит к смещению некоторых экзотермических пиков в область как более низких, так и более высоких по сравнению с пиком P_0 температур. По-видимому, введение водорода способствует расслоению исходной аморфной матрицы с образованием в ней областей с различной конфигурацией ближнего порядка и некоторой преимущественной координацией водородных атомов (ближний топологический и химический порядок). В частности, можно предположить существование кластеров металл–водород или, скорее всего, локальных областей, которые при наличии такого сильного гидридообразующего элемента, как титан, могут рассматриваться как находящиеся в аморфном состоянии гидриды. Эти конфигурации достаточно дифференцированы по структуре, и переход их в кристаллическое состояние реализуется при раз-

личных, хотя и перекрывающихся друг друга, температурах.

Термогравиметрия, проведенная на тех же самых образцах одновременно с получением данных DSC-анализа, свидетельствует об отсутствии потери массы образцов при нагреве до и в области температур завершения перехода содержащих водород сплавов из аморфного состояния в кристаллическое. При повторном нагреве этого образца экзотермические эффекты отсутствуют, а эндотермический пик наблюдается в том же температурном интервале и с близким, как и при первом нагреве сплава, калориметрическим эффектом.

При небольшом времени наводороживания (относительно низкая концентрация водорода) эндотермический пик можно аппроксимировать одним гауссовским пиком. С увеличением концентрации водорода эндотермический пик уширяется, тепловой эффект увеличивается и его удается аппроксимировать только наложением нескольких подпиков.

В районе температур расположения эндотермического пика P_3 наблюдается потеря массы образца. Естественно было бы связать природу такого эндотермического пика P_3 с декомпозицией гидридной фазы или, точнее, нескольких гидридных фаз, поскольку в интервале температур нахождения пика P_3 на второй производной DSC сигнала фиксируются несколько четко выраженных максимумов, свидетельствующих о реализации в этом интервале температур нескольких эндотермических процессов.

После охлаждения, на рентгенограммах образцов появляются рефлексы, которые можно интерпретировать как относящиеся к гидридной фазе TiH_x [131].

Имеется вполне хорошее соответствие полученных результатов с данными ряда работ, в которых методами DSC и TG рассматривалось поведение при нагреве изолированных порошков гидридов титана (см., например, [131–133]). Близкие кинетические особенности присущи и декомпозиции гидрида палладия [134].

После кристаллизации насыщенных водородом аморфных сплавов на DSC-зависимостях ниже 100 °C наблюдаются экзо- (охлаждение) или эндотермические (нагрев) максимумы, обусловленные развитием прямого или обратного термоупругого мартенситного превращения. Они расположены при температурах заметно более низких, чем это имеет место после кристаллизации сплавов без водорода. Данный эффект обусловлен, как предполагается, возникновением нанокристаллической или близкой к ней по размерам кристаллитов структуры при кристаллизации насыщенного водородом аморфного сплава. Влияние размеров кристаллитов на морфологию, структуру и интервал мартенситных превращений более де-

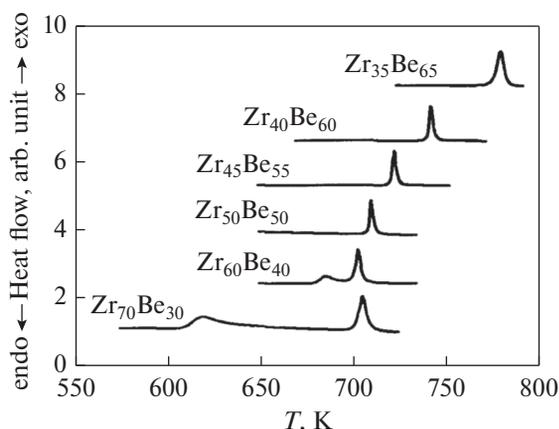


Рис. 22. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для аморфной системы $Zr_{100-x}Be_x$ ($x = 30, 40, 50, 55, 60, 65$). Для удобства кривые смещены по оси ординат [140].

тально исследовано в ряде работ последнего времени [119, 135–139].

Вызванные введением водорода изменения структуры данного класса АМС достаточно устойчивы, и после длительной (несколько лет) выдержки при комнатной температуре на кривых DSC сохраняются многие особенности, присущие поведению при нагреве таких сплавов непосредственно после насыщения водородом. Однако эндотермический эффект в этом случае не регистрируется (см. рис. 21).

Следовательно, введение водорода в аморфные металлические сплавы на базе системы $TiNi-TiCu$ приводит к существенной трансформации кривых DSC. Для многих сплавов этого ряда становятся типичными как мультиплетный характер экзотермических процессов в районе температур расстеклования и многократное увеличение теплового эффекта расстеклования в содержащих водород композициях, так и протекание в высокотемпературной области значимых по величине эндотермических процессов.

5.6. Кристаллизации аморфных сплавов систем $Me + Y, Me + Be$

Аморфные сплавы системы $Fe-Y, Fe-Be, Zr-Be, Al-Y$ представляют сплавы $Me-Me$ с резко различающимися атомными радиусами образующих их элементов.

DSC и дифракции нейтронов использованы в [140] при изучении термической стабильности и структуры бинарных аморфных сплавов $Zr_{100-x}Be_x$ в широком интервале концентраций ($30 \leq x \leq 65$). Процессы кристаллизации этих образцов были исследованы методом DSC на приборе STA 449 C фирмы NETZSCH. Измерения проводили при четырех скоростях нагрева: 10, 20, 30 и 40 К/мин.

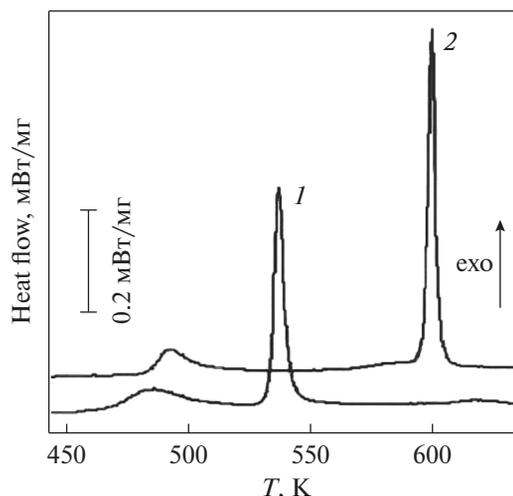


Рис. 23. Термограммы DSC аморфных лент сплавов $Al_{90}Y_{10}$ (1) и $Al_{87}Ni_8La_5$ (2), полученные при скорости нагрева 0.167 К/с [142].

На рис. 22 показаны результаты для образцов при скорости нагрева 20 К/мин. Для образцов $Zr_{100-x}Be_x$ ($x = 30$ и 40) наблюдаются два экзотермических пика, а для образцов $Zr_{100-x}Be_x$ ($x = 50, 55, 60$ и 65) — один экзотермический пик, причем положения этих пиков систематически меняются с концентрацией бериллия. Энергия активации определена методом Киссинджера по смещению экзотермических максимумов с увеличением скорости нагрева. Обнаружена концентрационная зависимость температуры и энергии активации процессов кристаллизации данного аморфного сплава.

С использованием результатов DSC и рентгеновской дифрактометрии в [141] проведен анализ начальных стадий эвтектической и первичной кристаллизации серии металлических стекол на основе Fe и Al с Y. Установлены эффективные коэффициенты диффузии и температура их реализации.

Методами DSC, рентгенографического анализа и измерения электросопротивления в [142] изучены изменения структуры и кинетика нанокристаллизации металлических стекол $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ в изотермических условиях и при нагреве со скоростью 0.167 К/с. Установлено, что кристаллизация металлических стекол $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ при нагреве со скоростью 0.167 К/с начинается при температурах соответственно 467 и 492 К, происходит в две стадии, на первой из которых формируются нанофазные композиты, состоящие из аморфной фазы и нанокристаллов Al с размерами соответственно 20 и 19.8 нм, относительная доля которых составляет 0.33 и 0.29 (см. рис. 23).

Таким образом, исследование кристаллизации быстрозакаленных сплавов $Me-Me$, в отличие от сплавов типа $Me-M$ с добавкой сильных аморфизаторов, показало, что даже в рентгеноаморфном

состоянии их поведение при кристаллизации можно объяснить, если допустить существование в них субмикроскопических областей с различными концентрационными и топологическими особенностями. Это хорошо проявляется в многокомпонентных расплавах. В частности, введение водорода способствует дифференциации таких субструктурных образований в быстрозакаленных сплавах типа $Me-Me$. Определенную роль в этом играет и возникновение зародышей кристаллизации на поверхности аморфной ленты.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя некоторый итог изложенному в обзоре материалу, следует отметить следующее. Исследования с использованием DSC носят в большинстве случаев эпизодический характер в том плане, что они обычно проводятся для решения конкретной, часто прикладной, задачи. Кроме того, и это важно, применяются в таких исследованиях приборы DSC, работающие на разных базовых принципах. Для оценки, например, энергии активации фазового превращения используются различные процедуры (метод Киссинджера, КЖМА, метод Майкока, изотерические эксперименты и др.), применение которых может приводить (и приводит) в одном и том же исследовании (см. [54]) к разным численным значениям этой величины. Это затрудняет сравнение полученной из различных исследований информации.

Существенно, что в большинстве исследований для сравнения измерений с различными скоростями нагрева или охлаждения (β) и на образцах различной массы (m_s) не проводится нормализация измеренного теплового потока к значениям так называемой *избыточной* удельной теплоемкости ($C_{pexcess}$) [90].

Как правило, в большинстве выполненных к настоящему времени работ с использованием DSC определялись только температурные границы существования фаз и тип калориметрических эффектов, которые характерны для данного фазового перехода, эндотермический или экзотермический. Значительно меньше исследований с применением DSC с определением энергии активации фазовой трансформации. Причем, следует обратить внимание, что эта характеристика дает представление об энергетических затратах при переходе из одного структурно-фазового состояния в другое только при нагреве. В этом случае термодинамический стимул превращения и диффузионная подвижность атомов металла или сплава равнонаправлены. Для процессов, происходящих при охлаждении сплавов из высокотемпературной области, по-видимому, не существует такого понятия как “энергия активации”. Фазовое превращение происходит самопроизвольно и ведет к уменьшению внутренней энергии системы (в отличие от того, что происходит при нагреве

сплавов). При охлаждении сплавов ниже температуры фазового перехода термодинамический стимул превращения и диффузионная подвижность разнонаправлены, что при соответствующих условиях может приводить, как известно, к смене механизма фазового превращения.

Еще меньше работ с применением DSC, в которых бы определялись тепловые эффекты при превращениях. Однако эти величины, даже нормированные на единицу массы образца, являются лишь исходным значением для расчета таких термодинамически важных характеристик фазового перехода I рода как энтальпия и конфигурационная энтропия. Этому есть вполне объективное объяснение. Для расчета энтальпии по известному тепловому эффекту фазового превращения нужно знать парциальную массу претерпевающего превращение объема сплава. Для двух и многокомпонентных сплавов эта величина не всегда может быть определена, особенно если сохраняется их мультифазное строение.

Единичны работы, особенно в зарубежных исследованиях, в которых экзотермические или эндотермические максимумы на температурных зависимостях сигнала DSC рассматривались бы как результат суперпозиции локальных экстремумов, являющихся следствием реализации в близких температурных условиях накладывающихся друг на друга различных механизмов фазовой трансформации.

Тем не менее, несмотря на отмеченные сложности в обработке экспериментальных данных по DSC, следует обратить еще раз внимание на преимущества данного метода по сравнению с другими технологиями исследования закономерностей фазовых превращений в металлах и сплавах на их основе. Вот некоторые из них.

Исследование структурно-фазовых превращений при нагреве и охлаждении *in situ* с определением типа фазового перехода (первого или второго рода) в весьма широком интервале температур.

Определение энергии активации фазового превращения.

Определение энергетических затрат при переходе от одного структурного состояния в другое.

Возможность во многих случаях определения энтальпии и энтропии фазовой трансформации. Значение конфигурационной энтропии дает косвенную информацию о перетасовке атомов при фазовом переходе и позволяет отнести данное превращение к бездиффузионному, диффузионному или смешанному типу.

Возможность анализировать фазовые превращения, протекающие даже в весьма узком (несколько градусов) интервале температур, как процессы, контролируемые одним или несколькими механизмами фазовой трансформации с определением парциального вклада каждого из них.

Высокая статистическая достоверность полученных результатов в рамках использованной схемы измерений.

Кроме того, применение в различных исследованиях DSC можно рассматривать как специфическую “разведку боем”, которая, в частности, позволяет *in situ* выделить температурные интервалы фазовых переходов, а затем уже на основе как данных DSC, так и результатов разнообразных, но, тем не менее, опосредованных методов исследований, высказать соображения о механизмах и закономерностях структурно-фазовых превращений.

В завершение нам показалось важным напомнить выказывание основоположника ДТА Н.С. Курнакова: “Такого рода аппарат позволяет улавливать явления, которые по своей непродолжительности ускользают от непосредственного исследования”. В 21 веке это, по нашему мнению, дифференциальная сканирующая калориметрия высокого разрешения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахназаров К.Ю. Диаграмма железо–углерод Д.К. Чернова, структура и свойства стали // МИТОМ. 2009. № 1. С. 6–9.
2. Бернштейн М.Л., Курдюмов Г.В., Меськин В.С., Попов А.А., Садовский В.Д., Скаков Ю.А., Счастливец В.М., Таран Ю.Н., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Железо–углерод / Металловедение и термическая обр. стали и чугуна. Т. 2. Под ред. Рахштадт А.Г., Капуткина Л.М., Пркошкин С.Д., Супов А.В. М.: Интернет Инжиниринг, 2005. 526 с.
3. Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 311 с.
4. Pandit A.S., Bhadeshia H.K.D.H. Divorced pearlite in Steels // Proceed. Royal Society A. 2012. V. 468. № 2145. P. 2767–2778.
5. Вакс В.Г., Хромов К.Ю. К теории фазовых равновесий аустенит – цементит в сталях // ЖЭТФ. 2008. V. 133. № 2. P. 313–329.
6. Zel'dovich V.I. Three mechanisms of formation of austenite and inheritance of structure in iron alloys // Metal Sci. Heat Treatment. 2008. V. 50. № 9–10. P. 442–448.
7. Zhang X., Hickel T., Rogal J., Fahler S., Drautz R., Neugebauer J. Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe–C alloys: A unified theory based on ab initio simulations // Acta Mater. 2015. V. 99. P. 281–289.
8. Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Кацнельсон М.И. К теории фазовых превращений в железе и стали // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 380–408.
9. Бирон В.С., Блохин И.В. Некоторые особенности фазовых превращений в системе железо–углерод // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2009. V. 3. № 2. P. 238–249.
10. Оглезнева С.А., Спивак Л.В., Каченок М.Н., Порталов М.Н. Исследование влияния дисперсности железа и никеля на температуру фазовых превращений и кинетику спекания // Металлы. 2015. № 2. С. 91–96.
11. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Калориметрия фазовых превращения в углеродистых сталях в межкритическом интервале температур // Металлы. 2020. № 3. С. 88–94.
12. Van Ekeren P.J. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol. 1: Principles and Practice. M.E. Brown, editor. Elsevier Science B.V., 1998. P. 75–114.
13. Алешкевич В.А. Молекулярная физика. М.: Физматлит, 2016. 307 с.
14. Sarge S.M., Höhne G.W.H., Hemminger W.F. Calorimetry. Fundamentals Instrumentation and Applications; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014. 304 p.
15. Kisinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. // Analytical Chemistry. 1957. V. 29. P. 1702–1706.
16. Физическое металловедение / Ред Кан Р.У., Хаазен П.Т. Т.2. М.: Металлургия, 1987. 624 с.
17. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 362 с.
18. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982. 128 с.
19. Панов Д. О., Смирнов А.И. Особенности образования аустенита в низкоуглеродистой стали при нагреве в межкритическом интервале температур // ФММ. 2017. Т. 118. № 11. С. 1138–1145.
20. Панов Д.О., Симонов Ю.Н., Спивак Л.В., Смирнов А.И. Этапы аустенитизации холоднодеформированной низкоуглеродистой стали в межкритическом интервале температур // ФММ. 2015. Т. 116. № 8. С. 846–853.
21. Дышлок М.А. Влияние азота на калориметрические эффекты в стали 38X2MЮА. / Тезисы доклада. XV Уральская школа металловедов-термистов. 2020. Екатеринбург. Изд-во Уральского ун-та, 2020. С. 108–110.
22. Клейнер Л.М., Спивак Л.В., Шацов А.А., Кобелев К.А. Закономерности аустенитизации малоуглеродистых мартенситных сталей в межкритическом интервале температур // Вестник Перм. ун-та. Сер.: Физика. 2011. Вып. 1. С. 93–97.
23. Raju S., Ganesh J. B., Rai A.K., Mythili R., Saroja S., Raj B. A study on martensitic phase transformation in 9Cr–1W–0.23V–0.063Ta–0.56Mn–0.09C–0.02N (wt %) reduced activation steel using differential scanning calorimetry // J. Nucl. Mater. 2010. V. 405. № 1. P. 59–69.
24. Перкас М.Д., Кардонский В.М. Высокопрочные мартенситностареющие стали. М.: Металлургия, 1970. 224 с.
25. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
26. Клейнер Л.М., Спивак Л.В., Шацов А.А., Закирова М.Г. Мультиплетный характер процессов аустенитизации и распада аустенита низкоуглеродистых мартенситных сталей // Вестник Перм. ун-та. Сер.: Физика. 2010. Вып. 1. С. 111–114.
27. Спивак Л.В. Фазовые превращения при нагреве сталей мартенситного класса // Вестник Перм. ун-та. Сер.: Физика. 2013. Вып. 1(23). С. 62–64.
28. Земцова Н.Д., Ерёмин М.А., Завалишин В.А. Калориметрические эффекты процесса $\alpha \rightarrow \gamma$ превра-

- щения в метастабильных сплавах Fe–Ni–Ti // ФММ. 2012. Т. 113. № 5. С. 492–506.
29. Земцова Н.Д. Аномалии физических свойств метастабильных сплавов на Fe–Ni-основе, выявляемые в процессе нагрева при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 8. С. 46–53.
 30. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Термическая декомпозиция гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология. 2015. № 21. С. 84–89.
 31. Primig S., Leitner H. Separation of overlapping retained austenite decomposition and cementite precipitation reactions during tempering of martensitic steel by means of thermal analysis // Thermochim. Acta. 2011. V. 526. P. 111–117.
 32. Ganesh J.B., Raju S., Rai A.K., Mohandas E., Vijayalakshmi M., Rao K.B.S., Raj B. Differential scanning calorimetry study of diffusional and martensitic phase transformations in some 9 wt % Cr low carbon ferritic steels // Mater. Sci. Techn. 2011. V. 27. № 2. P. 500–512.
 33. Фарбер В.М., Хошинов В.А., Селиванова О.В., Полушина О.Н., Юровских А.С., Панов Д.О. Кинетика образования аустенита и влияние нагрева в межкритическом интервале температур на структуру стали 08Г2 // МИТОМ. 2016. № 11. С. 11–16.
 34. Wojack A., Zhao L., Morris P.F., Sietsma J. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel // Mater. Characteriz. 2012. V. 71. P. 77–86.
 35. Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Потапенко М.М., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Хромова Л.П. Структурно-фазовые превращения и физические свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139 // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 1. С. 99–104.
 36. Вдовин К.Н., Пивоварова К.Г., Лисовская М.А. Применение термического анализа для исследования структуры и свойств валковых сталей // МИТОМ. 2014. № 5. С. 22–25.
 37. Gadeev D.V., Illarionov A.G. Determination of Beta-Transus Temperature of Two-Phase Titanium Alloys Using Differential Scanning Calorimetry // Solid State Phenomena. 2018. V. 284. P. 259–264.
 38. Behera M., Raju S., Jeyaganesh B., Mythili R., Saroja S. A Study on Thermal Properties and α (hcp) \rightarrow β (bcc) Phase Transformation Energetics in Ti–5 wt % Ta–1.8 wt % Nb Alloy Using Inverse Drop Calorimetry // Intern. J. Thermoph. 2010. V. 31. № 11. P. 2246–2263.
 39. Prabha A.J., Raju S., Jeyaganesh B., Rai A.K., Behera M., Vijayalakshmi M., Paneerselvam G., Johnson I. Thermodynamics of $\alpha'' \rightarrow \beta$ phase transformation and heat capacity measurements in Ti–15 at % Nb alloy // Physica B: Condensed Matter. 2011. V. 406. № 22. P. 4200–4209.
 40. Behera M., Raju S., Mythili R., Saroja S. Study of kinetics of $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation in Ti–4.4 wt % Ta–1.9 wt % Nb alloy using differential scanning calorimetry // Intern. J. Thermoph. 2016. V. 124. № 3. P. 1217–1228.
 41. Filippov V.V., Yagodin D.A., Kyltseva A.A., Estimirov S.K., Shunyaev K.J. The study of eutectoid decomposition kinetics of Cu₅₀Zr₅₀ alloy // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 127. P. 773–778.
 42. Brazolin G.F., Silva C.C.S., Silva L.S., Silva R.A.G. Phase transformations in an annealed Cu–9Al–10Mn–3Gd alloy // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 134. P. 1405–1412. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7586-z>
 43. Souza J.S., Modesto D.A., Silva R.A.G. Thermal behavior of the as-cast Cu–11Al–10Mn alloy with Sn and Gd Additions // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. V. 138. P. 3517–3524. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08277-7>
 44. Rai A.K., Raju S., Jeyaganesh B., Mohandas E., Sudha R., Ganesan V. Effect of heating and cooling rate on the kinetics of allotropic phase changes in uranium: A differential scanning calorimetry study // J. Nucl. Mater. 2009. V. 383. P. 215–225.
 45. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Особенности полиморфных превращений в железе и цирконии // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 7. С. 1145–1150.
 46. Илларионов А.Г., Демаков С.Л., Степанов С.И., Илларионова С.М. Структурные и фазовые превращения в закаленном двухфазном титановом сплаве при холодной деформации и последующем нагреве // ФММ. 2015. Т. 116. № 3. С. 282–288. <https://doi.org/10.7868/S0015323015030067>
 47. Красноперова Ю.Г., Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И., Реснина Н.Н. Рекристаллизация никеля при нагреве ниже температуры термоактивируемого зарождения // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 83–89.
 48. Красноперова Ю.Г., Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И. Влияние температуры отжига на рекристаллизацию никеля с ультрадисперсной структурой различного типа // ФММ. 2016. Т. 117. № 3. С. 279–286.
 49. Sari U., Kirindi T. Effect of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy // Materials Characterization. 2008. V. 59. № 7. P. 920–929. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.07.017>
 50. Chang S.H., Wu S.K. Effect of cooling rate on transformation temperature measurements of Ti50Ni50 alloy by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis // Mater. Characterization. 2008. V. 59. P. 987–990.
 51. Yu H.J., Zu X.T., Fu H., Zhang X.Y., Wang Z.G. Effect of annealing and heating/cooling rate on the transformation temperatures of NiFeGa alloy // J. Alloy. Compd. 2009. V. 470. P. 237–240.
 52. Бабичева Р.И. Фазовые переходы и дилатация сплава Ti–49.8 ат. % Ni в различных структурных состояниях / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. н. Ин-т проблем сверхпластичности металлов РАН. Уфа. 2015.
 53. Yildiz K., K k M., Dağdelen F. Cobalt addition effects on martensitic transformation and microstructural properties of high-temperature Cu–Fe shape-memory alloys // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. V. 120. № 2. P. 1227–1232.
 54. Velazquez D., Romero R. Spinodal decomposition and martensitic transformation in Cu–Al–Mn shape memory alloy // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130. P. 2007–2013.
 55. Kus K., Breczko T. DSC-investigation of the effect of annealing temperature on the phase transformation behavior in Ni–Ti shape memory alloy // Mater. Phys. Mechanics. 2010. V. 9. P. 75–83.

56. *Stipcich M., Romero R.* β -phase thermal degradation in Zr-added Cu–Zn–Al shape memory alloy: a DSC study // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. V. 129. № 1. P. 201–207.
57. *Zhou Z.N., Yang L., Li R.C., Li J.-G.* Martensitic transformations and kinetics in Ni–Mn–In–Mg shape memory alloys // *Intermetallics*. 2018. V. 92. P. 49–54.
58. *Varzaneh A.G., Kameli P., Zahedi V.R., Karimzadeh F., Salamati H.* Effect of heat treatment on martensitic transformation of Ni₄₇Mn₄₀Sn₁₃ ferromagnetic shape memory alloy prepared by mechanical alloying // *Met. Mater. Int.* 2015. V. 21. P. 758–764.
59. *Zheng H.X., Wu D.Z., Xue S.C., Frenzel J., Eggeler G., Zhai Q.J.* Martensitic transformation in rapidly solidified Heusler Ni₄₉Mn₃₉Sn₁₂ ribbons // *Acta. Mater.* 2011. V. 59. P. 5692–5699.
60. *Liao Z.Q.* Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Ni–Mn–In Heusler Alloys / Nanjing University of Science & Technology, 2013. Ms. D. Dissertation. P. 29–30.
61. *Fei X.P.* The Structure Transformation and Magnetic Properties of Cu Doped NiMnIn Alloys/ Master Dissertation Nanjing University of Science & Technology, 2015. P. 40–42.
62. *Спивак Л.В., Шеляков А.В.* Аномальные тепловые эффекты при кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi–TiCu с водородом // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. № 24. С. 28–34.
63. *Спивак Л.В.* Декомпозиция сплавов системы Pd–H при нагреве // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2010. № 7. С. 103–110.
64. *Schober T., Carl A.* A differential thermal analysis study of the vanadium-hydrogen systems // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1977. V. 43. P. 443–449.
65. *Fukai Yuh.* The Metal – Hydrogen System. Basic Bulk Properties. Berlin: Springer-Verlag., Heidelberg. 1999. 955 p.
66. *Спивак Л.В.* Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы V–H // *Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE)*. 2012. № 10. С. 18–21.
67. *Спивак Л.В.* Аномальные тепловые эффекты при нагреве сплавов системы V–H // *Альтернативная энергетика и экология. Международный журнал. (ISJAEE)*. 2012. № 10. С. 22–25.
68. *Koiwa M., Yoshinari O.* Hydride precipitation peak in internal friction of V–H, Nb–H and Ta–H alloys // *Res. Mech.* 1984. V. 11. № 1. P. 27–45.
69. *Koiwa M., Yoshinari O.* Twist effect of V–H, Nb–H and Ta–H alloys associated with the precipitation of hydrogen // *Acta Metal.* 1989. V. 91. № 12. P. 2079–2081.
70. *Yang S., Xu W., Fu X.* Peak temperature correction in the TPD research // *Chinese J. Catalysis*. 1988. V. 9. № 1. P. 92–95.
71. *Prashanth K.G.* Influence of Mechanical Activation on Decomposition of Titanium Hydride // *Materials and Manufacturing Processes*. 2010. V. 25. № 9. P. 974–977.
72. *Спивак Л.В.* Термокинетические эффекты при нагреве и охлаждении сплавов системы Nb–H // *Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE)*. 2013. № 8. С. 23–26.
73. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е.* Высокотемпературные калориметрические эффекты при нагреве сплавов системы Nb–H // *Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE)*. 2013. № 8. С. 31–34.
74. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е.* Калориметрические эффекты при нагреве метастабильных сплавов системы Nb–H // *Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE)*. 2013. № 8. С. 35–38.
75. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Куликова М.А.* Низкотемпературные калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Ta–H // *Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE)*. 2014. № 16. С. 24–29.
76. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Куликова М.А.* Высокотемпературные калориметрические эффекты при нагреве сплавов системы Ta–H // *Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE)*. 2014. № 16. С. 30–34.
77. *Курихина Е.В., Симонов В.Н.* Фазовые превращения. Экзотермическая реакция. // *Наука и образование. Научное издание МГТУ им. Баумана*. 2012. № 2. С. 1–6.
78. *Velázquez D., Romero R.* Calorimetric study of spinodal decomposition in β -Cu–Al–Mn // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. P. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09234-0>
79. *Ren L., Zhu J., Nan L., Yang K.* Differential scanning calorimetry analysis on Cu precipitation in a high Cu austenitic stainless steel // *Mater. Des.* 2011. V. 32. P. 3980–3985.
80. *Long M., Liu T., Chen H., Chen D., Duan H., Fan H., Tan K., He W.* Using differential scanning calorimetry to characterize the precipitation and dissolution of V(CN) and VC particles // *J. Mater. Res.* 2018. № 6. P. 1–12.
81. *Ghosh K.S., Gao N.* Determination of kinetic parameters from calorimetric study of solid state reactions in 7150 Al–Zn–Mg alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2011. V. 21. P. 1199–1209.
82. *Lang P., Wojcik T., Povoden-Karadeniz E., Falahati A., Kozeschnik E.* Thermo-kinetic prediction of metastable and stable phase precipitation in Al–Zn–Mg series aluminium alloys during non-isothermal DSC analysis // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 609. P. 129–136.
83. *Falahati A., Jun W.U., Lang P., Ahmadi M.R., Povoden-Karadeniz E., Kozeschnik E.* Assessment of parameters for precipitation simulation of heat treatable aluminum alloys using differential scanning calorimetry // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2014. V. 24. P. 2157–2167.
84. *Liu M., Wu Z., Yang R., Wei J., Yu Y., Skaret P.C., Rovnen H.J.* DSC analyses of static and dynamic precipitation of an Al–Mg–Si–Cu aluminum alloy // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2015. V. 25. P. 153–159.
85. *Colombo S., Battaini P., Airoldi G.* Precipitation kinetics in Ag–7.5 wt % Cu alloy studied by isothermal DSC and electrical resistance measurements // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 437. P. 107–112.
86. *Hamana D., Hachouf M., Boumazza L., Biskri Z.E.A.* Precipitation Kinetics and Mechanism in Cu–7 wt % Ag Alloy // *Mater. Sci. Appl.* 2011. V. 2. № 7. P. 899–910.
87. *Wloch G., Sokolowski K., Ostachowski P., Wicher A., Sobota J.* Decomposition of Supersaturated Solid Solution during Non-isothermal Aging and Its Effect

- on the Physical Properties and Microstructure of the Ag–Cu_{7.5} Alloy // *J. Mater. Eng. Performance*. 2019. № 12. P. 1–7.
88. *Son S.K., Takeda M., Mitome M., Bando Y., Endo T.* Precipitation behavior of an Al–Cu alloy during isothermal aging at low temperatures // *Materials Letters*. 2005. V. 59. P. 629–632.
 89. *Fröck H., Graser M., Milkereit B., Reich M., Lechner M., Merklein M., Kessler O.* Precipitation Behaviour and Mechanical Properties during Short-Term Heat Treatment for Tailor Heat Treated Profiles (THTP) of Aluminium Alloy 6060 // *Mater. Sci. Forum The 15th International Conference on Aluminium Precipitation (Behaviour and Mechanical Properties)*. 2017. V. 877. P. 400–406.
 90. *Fröck H., Milkereit B., Wiechmann P., Springer A., Sander M., Kessler O., Reich M.* Influence of Solution-Annealing Parameters on the Continuous Cooling Precipitation of Aluminum Alloy 6082 // *Metals*. 2018. V. 8. № 265(4). P. 1–16.
 91. *Kemsies R.H., Milkereit B., Wenner S., Holmestad R., Kessler O.* In situ DSC investigation into the kinetics and microstructure of dispersoid formation in Al–Mn–Fe–Si(–Mg) alloys // *Materials & Design*. 2018. V. 146. № 15. P. 96–107.
 92. *Osten J., Milkereit B., Schick C., Kessler O.* Dissolution and Precipitation Behaviour during Continuous Heating of Al–Mg–Si Alloys in a Wide Range of Heating Rates // *Materials*. 2015. V. 8. № 5. P. 2830–2848.
 93. Introduction to thermal analysis / Editor by M.E. Brown. Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2001. 264 p.
 94. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е.* Калориметрические эффекты при фазовых превращениях в дюралюх // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11. № 3. С. 376–380.
 95. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е.* Дифференциальная сканирующая калориметрия процессов растворения и выделения интерметаллидной фазы в α-твердом растворе сплава Д1 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 19. № 2. С. 170–175.
 96. *Слезов В.В., Сагалович В.В.* Диффузионный распад твердых растворов // *УФН*. 1987. Т. 151. С. 67–104.
 97. *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимобо К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
 98. *Абросимова Г.Е.* Эволюция структуры аморфных сплавов // *УФН*. 2011. Т. 181. № 12. С. 1265–1281.
 99. *Collins L., Grant N., Sande J.* Crystallizations of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. P. 804–814.
 100. *Zhang W., Inoue A.* Effects of Ti on the Thermal Stability and Glass-Forming Ability of Ni–Nb Glassy Alloy // *Materials Transactions*. 2002. V. 43. № 9. P. 2342–2345.
 101. *Choi-Yim H., Xu D., Johnson W.L.* Ni-based bulk metallic glass–alloy system // *J. Applied Physics Letter*. 2003. V. 82. P. 1030–1032.
 102. *Shadowspeaker L., Busch R.* On the fragility of Nb–Ni based and Zr-based bulk metallic glasses // *J. Applied Physics Lett*. 2004. V. 85. P. 2508–2510.
 103. *Matsumoto S., Tokunaga T., Ohtani H., Hasebe M.* Thermodynamic Analysis of the Phase Equilibria of the Nb–Ni–Ti System // *Mater. Trans.* 2005. V. 46. № 12. P. 2920–2930.
 104. *Choi-Yim H., Xu D., Lind M.L., Loëffle J.F., Johnson W.L.* Structure and mechanical properties of bulk glass-forming Ni–Nb–Sn alloys // *Scripta Mater.* 2006. V. 54. P. 187–190.
 105. *Спивак Л.В.* Калориметрические эффекты при кристаллизации аморфного сплава Nb₆₀Ni₄₀ // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика* 2015. Вып. 3(28). С. 60–63.
 106. *Алисова С.П., Будберг П.Б.* Диаграммы состояния металлических систем / Под ред. Н.В. Агеева. 1972. № 18. ВИНТИ, 1975. 268 с.
 107. *Vasin M.G., Lad'yanov V.I.* Structural transitions and non-monotonic relaxation processes in liquid metals // *Physics. Review. E*. 2003. V. 68. P. 051202-1–051202-6.
 108. *Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Maslov V.V., Shishmarin A.I., Vasin M.G., Nosenko V.K., Mashira V.A.* Viscosity of glass forming alloys based on Fe–Si–B system // *J. Non-Crystal. Solids*. 2007. V. 353. P. 3264–3268.
 109. *Scott Shell M., Debenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z.* A conformal solution theory for the energy landscape of glass transition of mixtures // *Fluid Phase Equilibria*. 2006. V. 241. P. 147–154.
 110. *Schloßmacher P., Boucharat N., Rösner H., Wilde G., Shelyakov A.V.* Crystallization Studies of amorphous melt-spun Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ // *EEICOMAT '02*. 2002. Paper Index #O237.
 111. *Louzguine D.V., Inoue A.J.* Structural basis for supercooled liquid fragility established by synchrotron-radiation method // *Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 4159–4164.
 112. *Buchwitz M., Adlwarth-Dieball R., Ryder P.L.* Kinetics of the crystallization of amorphous Ti₂Ni // *Acta Metall.* 1993. V. 41. P. 1885–1892.
 113. *Potapov P.L., Shelyakov A.V., Schryvers D.* On the crystal structure of TiNi–Cu martensite // *Scripta Mater.* 2001. V. 44. № 1. P. 1–7.
 114. *Rösner H., Schlossmacher P., Shelyakov A.V., Glezer A.M.* The influence of coherent TiCu plate-like precipitates on the thermoelastic martensitic transformation in melt-spun Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ shape memory alloys // *Acta Mater.* 2001. V. 49. P. 1541–1548.
 115. *Glezer A.M.* Amorphous–crystalline microstructures of heat-treated, melt-spun Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ ribbons // *Acta Materialia*. 2001. V. 49. P. 1541–1548.
 116. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Королев А.В., Коуров Н.И.* Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi–TiCu с термомеханическими эффектами памяти формы // *ФММ*. 2015. Т. 116. В. 12. С. 1281–1293.
 117. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Королев А.В., Коуров Н.И.* Влияние меди на структурно-фазовые превращения и свойства квазибинарных сплавов системы TiNi–NiCu // *ЖТФ*. 2016. Т. 86. В. 4. С. 76–84.
 118. *Пушин В.Г., Пушин А.В., Куранова Н.Н., Кунцевич Т.Э., Уксуников А.Н., Дякина В.П., Коуров Н.И.* Термоупругие мартенситные превращения, механические свойства и эффекты памяти формы быстрозакаленного сплава Ni₄₅Ti₃₂Hf₁₈Cu₅ в ультрамелкозернистом состоянии // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 12. С. 1312–1320.
 119. *Пушин В.Г., Пушин А.В., Куранова Н.Н.* Особенности атомной структуры сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, амор-

- физированного при быстрой закалке расплава // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 176–182.
120. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Уксусников А.Н., Коуров Н.И.* Особенности структуры и термоупругих мартенситных превращений в тройных сплавах Ni–Ti–Hf Cu высокотемпературными эффектами памяти формы // ЖТФ. 2016. Т. 86. В.7. С. 51–56.
 121. *Спивак Л.В., Лунегов И.В.* К вопросу о существовании зародышей кристаллизации в аморфных металлических сплавах // Вестник Пермского университета. Физика. 2013. № 2(24). С. 33–35.
 122. *Спивак Л.В., Шеляков А.В.* Энергия активации и термоактивационные параметры процесса кристаллизации быстрозакаленных сплавов на базе TiNi // Известия РАН. Физика. 2008. Т. 73. № 9. С. 1337–1339.
 123. *Спивак Л.В., Сидоров Д.И., Шеляков А.В.* Дифференциальная калориметрия процессов кристаллизации при нагреве быстрозакаленных сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ и $Ti_{39.2}Ni_{24.8}Hf_{10}Cu_{25}$. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAE). 2010. № 8. С. 26–29.
 124. *Чуи Ч.* Введение в вейвлеты: пер. с англ. М.: Мир, 2001. 412 с.
 125. *Короновский А.А., Храмов А. Е.* Непрерывный вейвлетный анализ и его приложения. М.: Физматлит, 2003. 176 с.
 126. *Glicksman M.E.* Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts. Springer. 2011. 530 p.
 127. *Kurz W., Fisher D.J.* Fundamentals of Solidification. 4th ed. Uetikon-Zuerich, Switzerland: Trans Tech Publications, 1998. 305 p.
 128. *Спивак Л.В., Шеляков А.В., Малинина Л.Н.* Особенности процесса кристаллизации содержащих водород аморфных сплавов на базе системы Ti–Ni–TiCu // Вестник Пермского ун-та, Физика, № 1(38), 2010. С. 102–105.
 129. *Спивак Л.В., Шеляков А.В.* Процессы кристаллизации в содержащих водород аморфных сплавах на базе систем TiNiCuHf // Вестник Пермского ун-та, Физика. 2011. № 1(38). 2010. С. 107–110.
 130. *Спивак Л.В., Шеляков А.В., Щепина Н.Е.* Общие закономерности влияния водорода на процессы кристаллизации аморфных сплавов на базе квазибинарной системы TiNi TiCu // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 2. С. 52–56.
 131. *Stepura E., Rosenband V., Gany A.* Investigation of high temperature self-propagating combustion synthesis of titanium hydride / Third European Combustion Meeting; ECM 2007. China: Crete. Greece. P. 1–6.
 132. *Metijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S., Goerke O., Wanderka N.* Modification of titanium hydride for improved aluminum foam manufacture // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 1887–1900.
 133. *Бережко П.Г., Тарасова А.И., Кузнецов А.А. Анфилов И.В., Кремзуков И.К., Лецинская А.Г.* Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 11. С. 47–56.
 134. *Спивак Л.В.* Калориметрические эффекты при нагреве сплавов системы Pd–H // Альтернативная энергетика и экология (ISJAE). 2010. № 7. С. 103–110.
 135. *Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В.* Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
 136. *Куранова Н.Н., Пушин А.В., Пушин В.Г., Коуров Н.И.* Структура и термоупругие мартенситные превращения в трехкомпонентных сплавах Ni–Ti–Zr с высокотемпературными эффектами памяти формы // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 618–625.
 137. *Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В.* Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1257–1263.
 138. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Пушин А.В.* Деформационно-индуцированное атомное разупорядочение и ОЦК → ГЦК-превращение в сплаве Гейслера $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$, подвергнутом мегапластической деформации кручением под высоким давлением // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 374–380.
 139. *Марченкова Е.Б., Пушин В.Г., Казанцев В.А., Королев А.В., Коуров Н.И., Пушин А.В.* Особенности термоупругих мартенситных превращений и свойства ультрамелкозернистых сплавов $Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$, полученных закалкой расплава // ФММ. 2018. V. 119. № 10. С. 992–1001.
 140. *Головкова Е.А., Сурков А.В., Сырых Г.Ф.* Кристаллизация аморфных сплавов Zr–Be // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 254–257.
 141. *Ткач В.И., Свиридова Е.А., Васильев С.В., Коваленко О.В.* Связь между структурными параметрами металлических стекол при температурах начала кристаллизации и пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии // ФММ. 2017. Т. 118. № 8. С. 808–814.
 142. *Коваленко О.В., Свиридова Е.А., Васильев С.В., Бурховецкий В.В., Ткач В.И.* Эффективные коэффициенты диффузии и структура металлических стекол $AL_{90}Y_{10}$ и $AL_{87}NI_8LA_5$ при температурах начала кристаллизации // Физика и техника высоких давлений 2017. Т. 27. № 4. С. 79–92.