



HAL
open science

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНОГО
РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКОВ ИЛИ ОТЛИВОК**

P.S. Popel, V.E. Sidorov, I.G. Brodova, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg

► **To cite this version:**

P.S. Popel, V.E. Sidorov, I.G. Brodova, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНОГО РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКОВ ИЛИ ОТЛИВОК. *Расплавы*, 2020, 1, pp.3-36. <10.31857/S0235010620010065>. <hal-02609476>

HAL Id: hal-02609476

<https://hal.science/hal-02609476>

Submitted on 10 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНОГО РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКОВ ИЛИ ОТЛИВОК

© 2020 г. П. С. Попель^{a, *}, В. Е. Сидоров^{a, b}, И. Г. Бродова^c,
М. Кальво-Дальборг^d, У. Дальборг^d

^aУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^cИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^dУниверситет г. Руан, Руан, Франция

*e-mail: pspopel@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

После доработки 12.08.2019 г.

Принята к публикации 14.09.2019 г.

Рассмотрены современные представления о строении жидких металлов и сплавов. Показано, что в жидких металлических растворах могут существовать несколько типов микронеоднородности и микрогетерогенности. Их структурное состояние изменяется в результате вариации состава и предыстории, температуры и давления или влияния различных внешних воздействий. При последующем охлаждении с подходящей скоростью эти изменения могут сохраняться вплоть до ликвидуса и влиять на структуру и свойства затвердевшего сплава. Главное внимание обращено на влияние температуры нагрева жидкого металла. Для сплавов на основе алюминия показана возможность разработки оптимальных термических режимов выплавки с использованием результатов исследования структуры и свойств расплавов. Показано, что такая оптимизированная термическая обработка расплавов является эффективным способом повышения качества сплавов.

Ключевые слова: расплавы, микронеоднородность, микрогетерогенность, структурные превращения, перегрев, алюминиевые сплавы

DOI: 10.31857/S0235010620010065

ВВЕДЕНИЕ

подавляющее большинство технологических процессов производства металлических сплавов включают перевод шихтовых материалов в расплавленное состояние и последующее затвердевание системы с различными, иногда очень высокими, скоростями охлаждения. В попытках улучшить структуру и служебные свойства слитков, отливок и деформированных полуфабрикатов технологи обращали большое внимание на поиск оптимальных условий затвердевания. И только первая стадия этого процесса – исходный расплав – традиционно оставался за пределами интересов металлургов. В большинстве случаев попытки повлиять на систему на этом этапе заключались в дополнительном легировании с целью оптимизации ее состава или в рафинировании для удаления вредных примесей.

Однако в последние 50–60 лет в научной периодике накопилось большое количество данных, которые свидетельствовали о том, что металлические расплавы являются весьма сложными динамическими системами. Они могут существовать в различных структурных состояниях и переходить из одного такого состояния в другое под действием различных внешних воздействий. Была установлена и роль структурного со-

стояния исходного расплава в формировании структуры и свойств слитков, получаемых из этого расплава и в дальнейшем структуры и свойств деформированных полуфабрикатов. Применительно к сталям, чугунам и некоторым никелевым сплавам эти факты были систематизированы в монографии Б. Баума с сотрудниками [1], изданной в 1984 г. и в коллективной монографии [2]. И.Г. Бродова, П.С. Попель и Г.И. Эскин в книге [3] обобщили свои данные о влиянии обработки жидкого металла при производстве алюминиевых сплавов. Краткий обзор влияния температурной обработки расплавов на свойства аморфных материалов был сделан в [4].

В этой статье мы попытаемся рассмотреть влияние термической обработки исходных расплавов на структуру и свойства кристаллических металлических сплавов. Будет показано, что существует несколько типов микронеоднородности и микрогетерогенности жидких металлических растворов. Их структура зависит от состава, температуры и предыстории. Используя вариации температуры и давления и другие физические воздействия, эту структуру можно модифицировать. При подходящей скорости охлаждения удастся сохранить изменения строения расплава вплоть до ликвидуса и сохранить эффект этих воздействий в структуре и свойствах закристаллизованного сплава. Будет сформулирована идея о возможной эффективности оптимизированной термообработки расплава как простейшего внешнего воздействия на жидкометаллическую систему. Далее мы суммируем результаты применения этого воздействия, при производстве алюминиевых сплавов в традиционных металлургических процессах, которые характеризуются умеренными скоростями охлаждения (порядка $1-10^3$ °C/с).

МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ ЖИДКИХ СПЛАВОВ

Ближний порядок и структурные превращения в жидкостях

В расплавленных металлах и сплавах сильное взаимодействие частиц существенно ограничивает их относительные расположения; результирующая корреляция носит название локального, или ближнего порядка. Природа этого упорядочения и размеры кластеров с сильно коррелированными положениями частиц зависят от состава материала, температуры и давления. Атомное упорядочение в малых кластерах простых веществ с плотной упаковкой атомов часто интерпретируется как фрагменты гексагональной плотной упаковки, или кубической гранцентрированной решетки, или икосаэдров [5]. Этот локальный порядок может характеризоваться геометрическими параметрами, инвариантными по отношению к поворотам (например, координационными расстояниями и числами, характеристическими углами в кривых рассеяния). Для того, чтобы учесть ограничения, налагаемые на относительные положения частиц локальным порядком, систему описывают в терминах параметров локального (ближнего) порядка.

Металлические расплавы относятся к системам с сильным взаимодействием частиц. Поэтому есть основания ожидать, что ближнее упорядочение в них будет близко к кристаллическому. Мы предполагаем, что для таких систем локальный порядок сохраняется благодаря сильным взаимодействиям на близких расстояниях и несущественно изменяется даже после того, как глобальное упорядочение разрушается при плавлении. Последнее явление описывается как результат прорастания топологических дефектов с такой их плотностью, которая достаточно мала для идентификации локальной структуры [6, 7]. В терминах локального порядка при этом допускаются флуктуации ориентаций осей локальной симметрии с потерей их корреляции на некотором конечном расстоянии. В случае присутствия только одного вида ближнего упорядочения это приводит к ориентационной модели плавления [8, 9].

Взаимодействием атомов в однокомпонентном веществе может быть обусловлен дополнительный тип локального порядка. В твердом теле конкуренция между различными типами ближнего порядка приводит к полиморфным фазовым переходам. Следуя этой идее, была сформулирована схематическая модель вещества с гамильтонианом, записанным в терминах локальных кристаллических состояний кластеров и ориентаций в размещении этих кластеров, и исследованы фазовые переходы в этой модели [10]. Если дополнительный тип локального порядка может быть получен в результате полиморфного превращения вещества, эта модель предсказывает существование полиморфных структурных переходов в расплавах. Л. Сон и Г. Русаков [11] применили теорию локальных состояний, предложенную в [6], к чистым жидким металлам с различными видами локального упорядочения и показали существование температур и давлений, при которых вероятности этих упорядочений кардинально изменяются. Исследуя поведение свободной энергии вблизи этих точек, они классифицировали эти превращения в жидком металле как фазовые переходы первого порядка.

Железо является наиболее распространенным металлом, который демонстрирует полиморфные фазовые переходы вблизи точки плавления и для которого можно предположить наличие сильного локального упорядочения. Следовательно, естественно допустить, что для железа и систем на его основе могут иметь место полиморфные фазовые переходы в расплавленном состоянии.

И действительно, было зафиксировано множество аномалий на зависимостях свойство-температура жидкого железа в температурном интервале 1640–1680°С, которые можно интерпретировать как косвенные свидетельства преобразований локального порядка [12]. Некоторые авторы связывали эти эффекты с резкими изменениями содержания примесей. Однако в ходе измерений магнитной восприимчивости χ жидкого железа В. Сидоровым [13] было показано, что чем меньше концентрация примесей в образце, тем более отчетливо проявляется аномалия в виде скачка на кривой $\chi(T)$. Следовательно, эта аномалия связана не с примесями, а с изменением локального порядка жидкого железа. Эксперименты по дифракции рентгеновского излучения [14] показали, что ниже температуры аномалии $T_{ан}$ характерные межатомные расстояния и координационные числа жидкого железа соответствуют δ -структуре исходного кристалла, а при $T > T_{ан}$ она становится γ -подобной.

В кристаллическом двухкомпонентном сплаве с ограниченной смешиваемостью компонентов обычно имеют дело с как минимум двумя типами локального порядка, каждый из которых соответствует фазе с доминированием одного из компонентов. Было показано, что для двух типов локального порядка, обусловленных двухкомпонентностью системы, в модели [10] имеют место два различных фазовых перехода: ориентационный переход порядок–беспорядок, идентифицируемый как плавление, и фазовый переход между фазами с различной концентрацией компонентов; этот последний переход имеет место как в кристаллическом, так и в расплавленном состоянии. Фазовая диаграмма этой модели, по-видимому, совпадает с хорошо известными диаграммами с эвтектическим и монотектическим равновесиями.

Используя теорию локальных состояний бинарных растворов [10], Л. Сон и Г. Русаков предположили существование ГЦК-подобного, ОЦК-подобного и цементитоподобного локальных упорядочений в расплавах Fe–C и рассчитали все известные линии фазовой диаграммы этой системы по всего нескольким ее известным точкам (рис. 1). Наиболее интересный факт: эта модель предсказывает возможность продолжения линии фазового перехода δ – γ в область жидкого состояния, где эта линия исчезает в критической точке. На рис. 1 в виде кружков нанесены положения аномалий магнитной восприимчивости, зафиксированные В. Сидоровым и др. в [13]. Они очень близки к расчетной кривой равновесия, экстраполированной в область жидкого состояния.

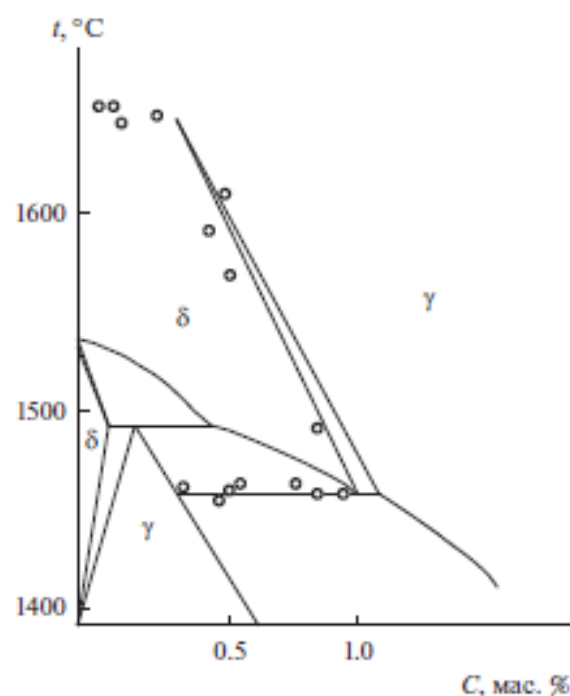


Рис. 1. Модифицированная фазовая диаграмма системы Fe–C [10]. Положения аномалий магнитной восприимчивости, определенные в [13], отмечены кружками.

Следовательно, структура бинарных и многокомпонентных жидких сплавов может рассматриваться как смесь кластеров на основе различных атомов, погруженных в жидкий преобладающий компонент. Например, структура расплавов Fe–В обычно представляется как кластеры на основе бора, окруженные матрицей жидкого железа. Следовательно, жидкие металлические растворы являются неоднородными в микроскопическом масштабе, т.е. *микронеоднородными*.

Кластеры, обогащенные различными компонентами, не имеют четкой межфазной границы с окружающим расплавом: их локальный состав и локальная структура постепенно изменяются с ростом расстояния от центрального атома и совпадают с составом и структурой матрицы на расстоянии 1–2 нм.

Другой тип возможной микронеоднородности жидких сплавов, склонных к аморфизации, рассматривался в [15]. Авторы стартовали от наблюдения, что зависимость вязкости этих расплавов от температуры существенно отличаются от закона Аррениуса. Это можно интерпретировать как свидетельство роста структурных единиц вязкого течения при понижении температуры. Согласно их гипотезе, этот эффект связан с формированием крупномасштабных цепочек или сетей атомов металлоида, связанных ковалентными связями. Л. Сон и В. Сидоров [15] разработали оригинальный вариант статистической теории ассоциированных растворов, применимый на любом масштабе полимеризации. Ее применение к бинарной системе A_xB_{1-x} , где А – атомы могут быть связаны ковалентным образом, показали нерегулярное критическое поведение, характерное для неметаллических стеклообразующих систем. Этот переход был связан с преобразованием от глобулярной структуры ковалентных связей к разветвленной.

Таким образом, мы приходим к заключению, что существует несколько видов микронеоднородности жидких металлов и сплавов. Можно изменять масштаб и типы объ-

единения атомов путем изменения температуры расплава или различными внешними воздействиями на него.

Метастабильная микрогетерогенность

Наряду с вышеупомянутыми кластерами, цепочками и сетями, в бинарных и многокомпонентных жидких металлических растворах могут существовать более крупные области, обогащенные одним из компонентов, размером порядка 10–100 нм. Эти области отделены от окружающего расплава четкой межфазной границей [16]. Поэтому система в целом является гетерогенной на нанометрическом уровне, или *микрогетерогенной*. Первые убедительные свидетельства этого факта были обнаружены в седиментационных экспериментах [17]. Автор отметил необычное обогащение тяжелым компонентом нижней части эвтектических расплавов под действием естественной гравитации или их периферической части при вращении в центрифуге. При исследовании температурных зависимостей свойств и структуры ближнего порядка таких расплавов мы поняли [18], что эти микрогетерогенные состояния являются не термодинамически устойчивыми, а *метастабильными* или *неравновесными* (согласно классификации Гиббса, мы рассматриваем метастабильные состояния как равновесные, но обладающие ограниченной устойчивостью по отношению к внешним возмущениям и имеющие ограниченное время жизни). Главной причиной их появления являются не особенности межатомного взаимодействия, а начальная гетерогенность расплава, возникшая из-за его предыстории (например, из-за плавления гетерогенного слитка с эвтектикой и первичными кристаллами, нагрева расслоенного расплава выше купола несмешиваемости, смешения компонентов при температуре, незначительно превышающей ликвидус или купол расслаивания и т.д.). После этого система релаксирует к термодинамически устойчивому состоянию истинного раствора, но этот процесс, во-первых, может протекать в аномально медленном кинетическом режиме, а во-вторых, может завершиться установлением метастабильного равновесия между дисперсными частицами, обогащенными одним из компонентов, и окружающим расплавом, обогащенным другим. Характерное время жизни этого метастабильного состояния при малом (10–50°C) перегреве над ликвидусом имеет порядок 1–10 ч.

При нагреве микрогетерогенного расплава выше определенной для каждого состава температуры он необратимо переходит в состояние истинного раствора. Это явление подтверждается ветвлением температурных зависимостей свойств, измеренных при нагреве и последующем охлаждении образцов (гистерезис свойств). Следовательно, абсцисса точки ветвления может быть классифицирована как *температура гомогенизации* T_h .

В качестве примера на рис. 2 показана зависимость поверхностного натяжения расплавов Ni–В от температуры [19]. Мы полагаем, что ниже точки ветвления T_h расплав, образовавшийся после плавления исходного слитка, является микрогетерогенным. Вблизи T_h он необратимо переходит в состояние истинного раствора. Нанося точки T_h для различных составов на фазовую диаграмму системы Ni–В, мы получаем куполообразную кривую, внутри которой существует метастабильная микрогетерогенность расплавов (рис. 3).

Довольно убедительными результатами в пользу метастабильной микрогетерогенности жидких сплавов были получены и в ходе исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости χ расплава Au–Co эвтектического состава [20]. Эта система представляет особый интерес, поскольку ее точка эвтектики лежит несколько ниже точки Кюри T_C твердых растворов, богатых кобальтом. Следовательно, если дисперсные фрагменты исходных эвтектических фаз после плавления действительно сохраняются в этой системе, можно было ожидать существенных магнитных

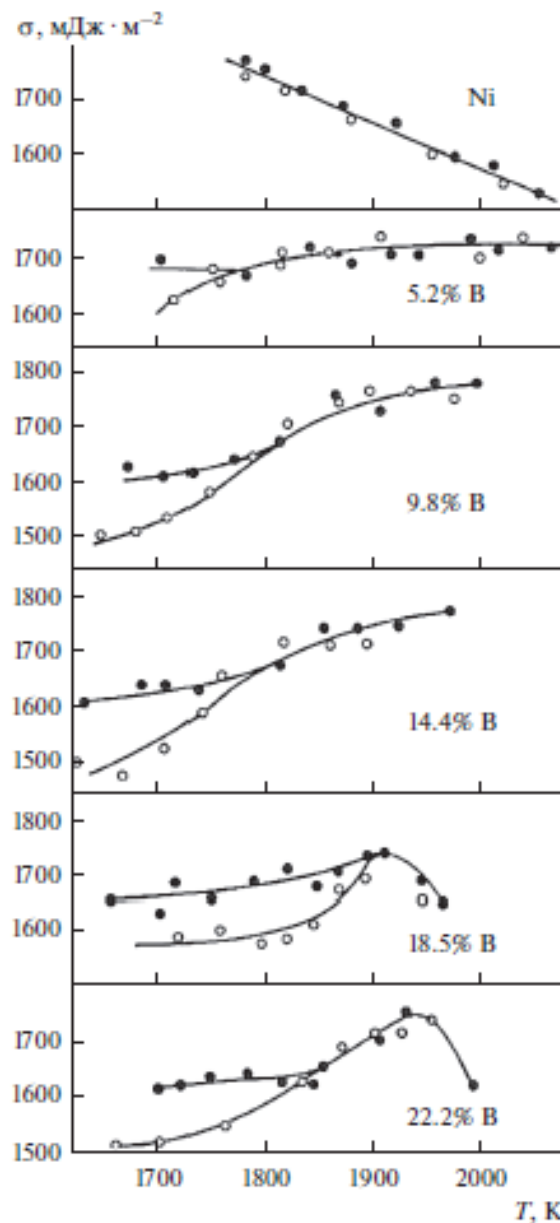


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Ni–B, полученные при нагреве после плавления (●) и при последующем охлаждении (○).

эффектов, связанных с исчезновением ферромагнетизма в дисперсных частицах на основе кобальта.

Результаты экспериментов, представленные на рис. 4, подтверждают это предположение: на кривых $\chi(T)$, полученных при нагреве образца после плавления, ясно видна отчетливая аномалия вблизи температуры Кюри сплавов, богатых кобальтом. Если расплав не был перегрет существенно выше T_C , зависимость $\chi(T)$, полученная при его охлаждении, воспроизводит кривую нагрева вместе с отмеченной аномалией. Однако если наследственная микрогетерогенность была разрушена в результате нагрева до

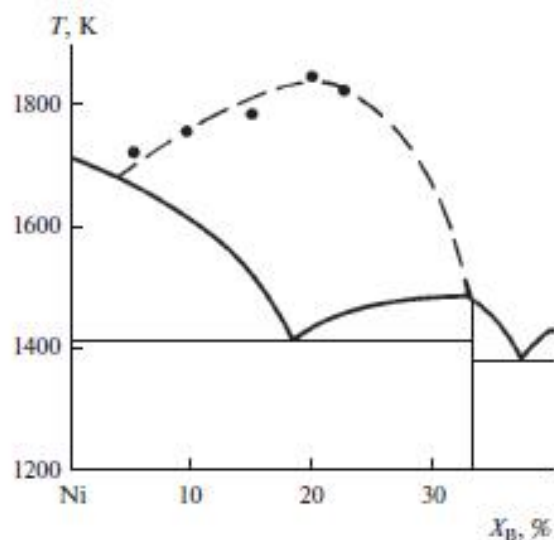


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Ni–В. Пунктирная линия над ликвидусом ограничивает область метастабильной микрогетерогенности расплавов.

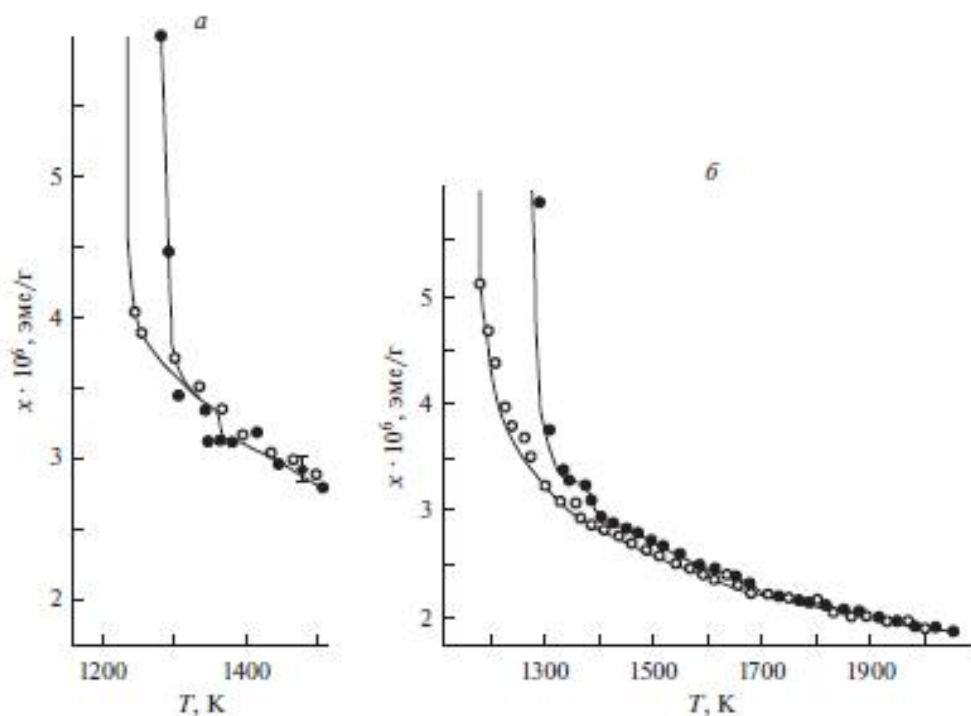


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплава Au–27 ат. % Со, полученные при нагреве до 1240 (а) и до 1790°С (б) (●) и при последующем охлаждении (○) [21]. Напряженность магнитного поля $H = 5.7 \cdot 10^5 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$.

1800°C и система перешла в состояние гомогенного раствора, температурная зависимость восприимчивости ниже 1400°C отклоняется от кривой нагрева и не имеет особенностей вплоть до эвтектической температуры.

Еще один важный эффект ярко проявился в этих экспериментах и впоследствии был подтвержден при изучении других систем: после необратимого перехода расплава в гомогенное состояние образец затвердевал при значительно большем переохлаждении, чем не гомогенизированный образец. Известно, что уровень переохлаждения на фронте кристаллизации является главным фактором, определяющим рост кристалла и, следовательно, структуру и свойства формирующегося слитка. Следовательно, гомогенизирующий перегрев расплава должен оказывать существенное влияние на качество литого металла.

Мы провели также исследование дифракции электронов в сплаве Sn–Pb эвтектического состава [21]. Было показано, что после плавления образца максимумы радиальной функции распределения атомов, полученной в результате Фурье-преобразования его структурного фактора, совпадают с характерными межатомными расстояниями жидких свинца и олова. Это согласуется с представлением о микрогетерогенности расплава. При температуре 480°C максимумы и структурного фактора, и функции распределения существенно изменяют свою форму и свое положение, что свидетельствует об исчезновении микрообластей, обогащенных различными компонентами, и образовании гомогенного раствора. Когда температура расплава понижается после его нагрева выше 480°C, дифракционные кривые остаются неизменными, т.е. сохраняется микрогомогенное состояние. Позднее необратимые изменения структурного фактора этого расплава после его нагрева до 650°C были зафиксированы в ходе его исследования методом дифракции нейтронов [21].

Интересно отметить, что образцы, нагретые в жидком состоянии до температур ниже 430°C, затвердевали при последующем охлаждении в эвтектическую структуру с четко выраженным триплетом дифракционных колец, соответствующих кристаллическим свинцу и олову. Однако если расплав нагревали выше 480–580°C и таким образом переводили его в состояние истинного раствора, рефлексы свинца в дифракционной картине затвердевших образцов исчезали, а линии олова существенно смещались, что свидетельствовало о формировании аномально пересыщенного твердого раствора свинца в олове. Это финальное состояние неизменно восстанавливалось после ряда последовательных циклов плавления-кристаллизации данного твердого раствора. Оно также сохранялось и после длительной выдержки образцов при комнатной температуре. Таким образом, в этом исследовании было получено первое экспериментальное свидетельство того, что переход микрогетерогенного расплава в состояние гомогенного раствора (этот процесс мы называем *гомогенизацией расплава*) сопровождается радикальными изменениями структуры затвердевших образцов.

Первое прямое доказательство метастабильной микрогетерогенности эвтектического расплава Sn–Pb было получено при его исследовании методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [21]. Как сообщалось выше, согласно денситометрическим данным, его плотность при нагреве обнаруживает аномальное поведение, не существующее при последующем охлаждении (рис. 5а). Для того, чтобы понять, не связано ли это явление с какими-то структурными изменениями, были проведены измерения дифракции нейтронов при 250°C до и после того, как расплав был нагрет до 650°C. Как видно на рис. 5б, имеется отчетливое различие между этими измерениями, свидетельствующее не только о том, что в результате этой термообработки расплава происходит изменение его структуры, но и о том, что после нее расплав становится более однородным.

Дальнейшие исследования малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) подтвердили эту интерпретацию и дали возможность получить более детальную информацию о микроструктуре расплава. В частности, функции распределения частиц по размерам,

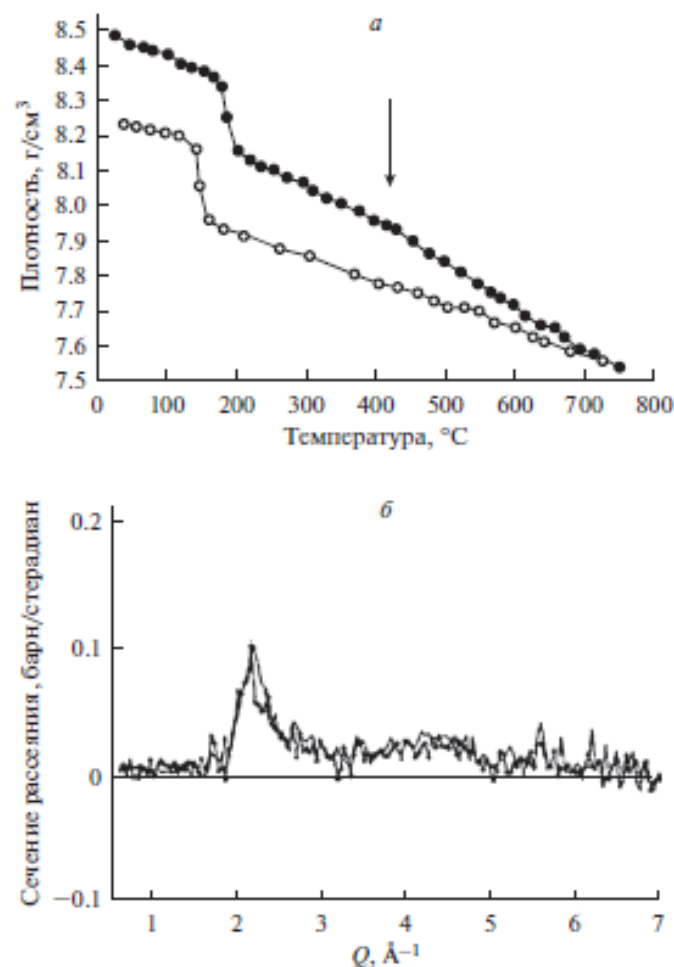


Рис. 5. (а) Плотность эвтектического расплава Pb–Sn как функция температуры при нагреве (●) и последующем охлаждении (○). (б) Разница между статическими структурными факторами, измеренными при 250°C до и после нагрева расплава до 650°C (взято из [21]).

полученные из этих данных и приведенные на рис. 6, четко свидетельствует о том, что расплав содержал области с атомной концентрацией, отличной от окружающего расплава. Эти зоны неоднородности постепенно растворяются при нагреве до 650°C и частично рекомбинируют при последующем охлаждении. На рис. 6 можно видеть, что области двух различных размерных групп присутствуют в различных количествах при всех исследованных температурах: одна со средним размером около 1.8 ± 0.5 нм и еще одна, средние размеры которых немного изменяются с температурой в интервале от 30 до 90 нм.

Иногда необратимый переход расплавов в состояние истинного раствора проходит в несколько этапов. Например, на рис. 7 показана температурная зависимость плотности расплава Ni – 22.5 ат. % В [22]. Авторы установили, что после плавления образца и его изотермической выдержки в течение 5–20 ч с ростом его температуры значения плотности уменьшаются. Далее, при двух или трех “критических” температурах T_C вновь появляется нестабильность плотности, и она изменяется со временем в тече-

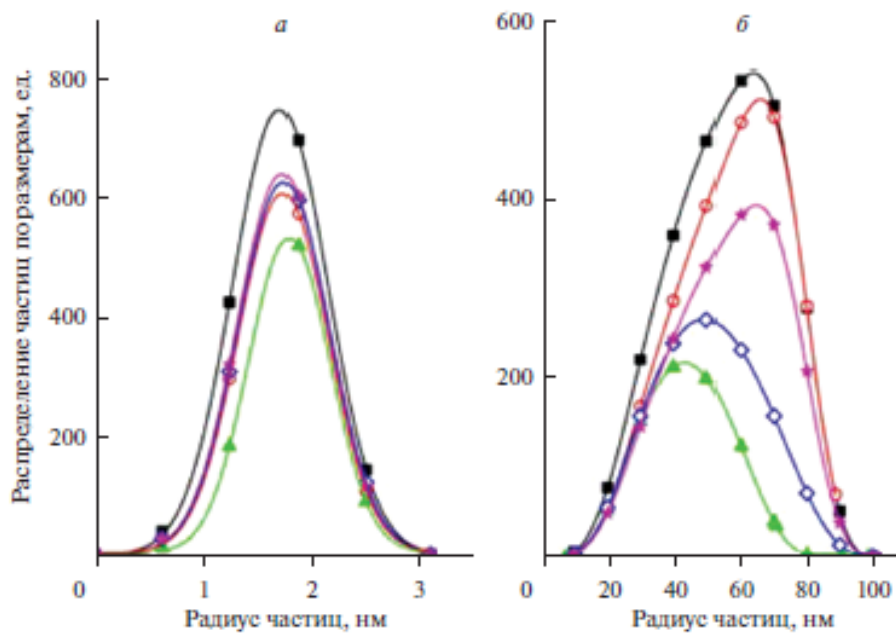


Рис. 6. Функция распределения частиц по размерам для расплавленного эвтектического сплава Pb–Sn при 250°С (■), при 350°С (○) и 650°С (▲) при нагреве и при 350°С (◇) и при 250°С (★) в ходе последующего охлаждения: (а) для малых атомных группировок и (б) для больших атомных группировок (взято из [22]).

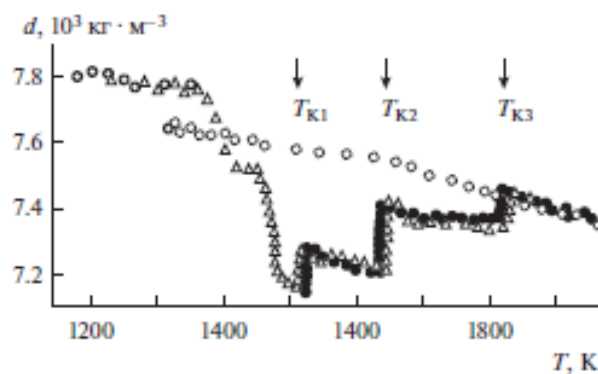


Рис. 7. Температурные зависимости плотности расплава Ni–22.5 ат. % В при нагреве после плавления (●), последующем охлаждении (○) и при вторичном нагреве после кристаллизации образца и его повторного плавления (Δ) [22].

ние 5–10 ч. После установления новой “равновесной” величины плотности, в ходе последующего нагрева снова наблюдается устойчивая линейная зависимость $d(T)$, однако при следующей “критической” температуре ситуация повторяется. И только после завершения релаксации, при последней T_C , зависимость $d(T)$ становится линейной при последующем нагреве, охлаждении и термоциклировании без кристаллизации. Если же мы закристаллизуем образец и снова его расплавим, на кривой $d(T)$ будут наблюдаться те же самые особенности, что и при первом нагреве (рис. 7). Мы

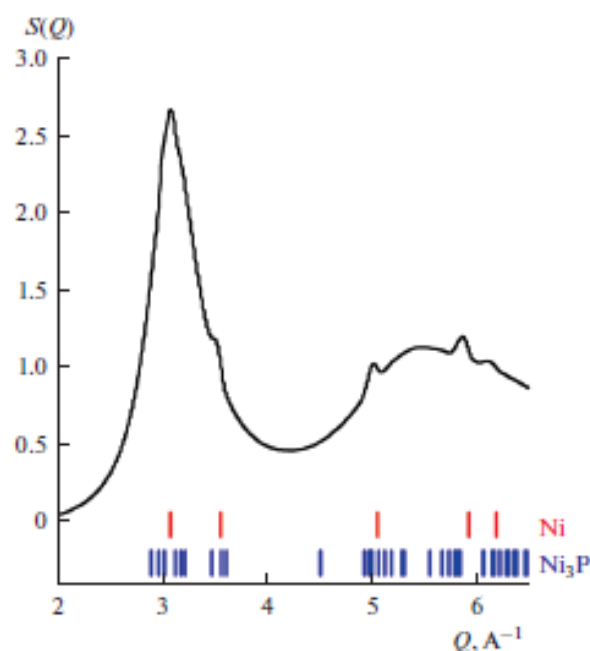


Рис. 8. Усредненный статический структурный фактор $S(Q)$, измеренный при 904°C в течение 8.6 ч, начиная через 3.1 ч после начала температурного цикла. Вертикальные линии в нижней части рисунка показывают положения наиболее интенсивных дифракционных пиков Ni_3P , взятые из кристаллографических данных JCPDS.

полагаем, что этот расплав становится микрогомогенным после нескольких структурных превращений его микрогетерогенной структуры, которые и обуславливают нестабильность плотности при «критических» температурах. Убедительное подтверждение этих идей было недавно получено при использовании метода дифракции нейтронов для изучения временных зависимостей структуры расплава эвтектического состава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ [23]. Этот образец выдерживался приблизительно при 900°C , т.е. гораздо выше точки плавления (около 850°C), в течение более трех часов, прежде чем начинали запись данных. Усредненный по времени статический структурный фактор $S(Q)$, полученный в течение последующих 9 ч измерений при температуре 904°C , показан на рис. 8. Эта кривая $S(Q)$ имеет форму, характерную для расплавленной системы, но на ней можно заметить некоторые небольшие пики, наложенные на плавную кривую. Можно заключить, что, несмотря на длительную изотермическую выдержку до начала измерения, в расплаве присутствуют хорошо определяемые кристаллические включения. Положения пиков, наблюдаемых на измеренной кривой, соответствуют первым пяти дифракционным пикам кристаллического никеля; никаких признаков кристаллического Ni_3P не наблюдалось.

Более детально были проанализированы изменения интенсивности дифракционных пиков Ni (220) и (311), имеющих место при первых измерениях при 904°C и последующих при 952°C (рис. 9). Измеренные интенсивности аппроксимированы экспоненциальной зависимостью. Было обнаружено, что времена структурной релаксации T в обоих случаях составляли около четырех часов для пика (220) и несколько меньше для пика (311). Аппроксимированные кривые удовлетворительно описывают приведенные экспериментальные данные, но необходимо подчеркнуть, что эти данные, конечно, могут быть описаны и другими подобными аналитическими выражени-

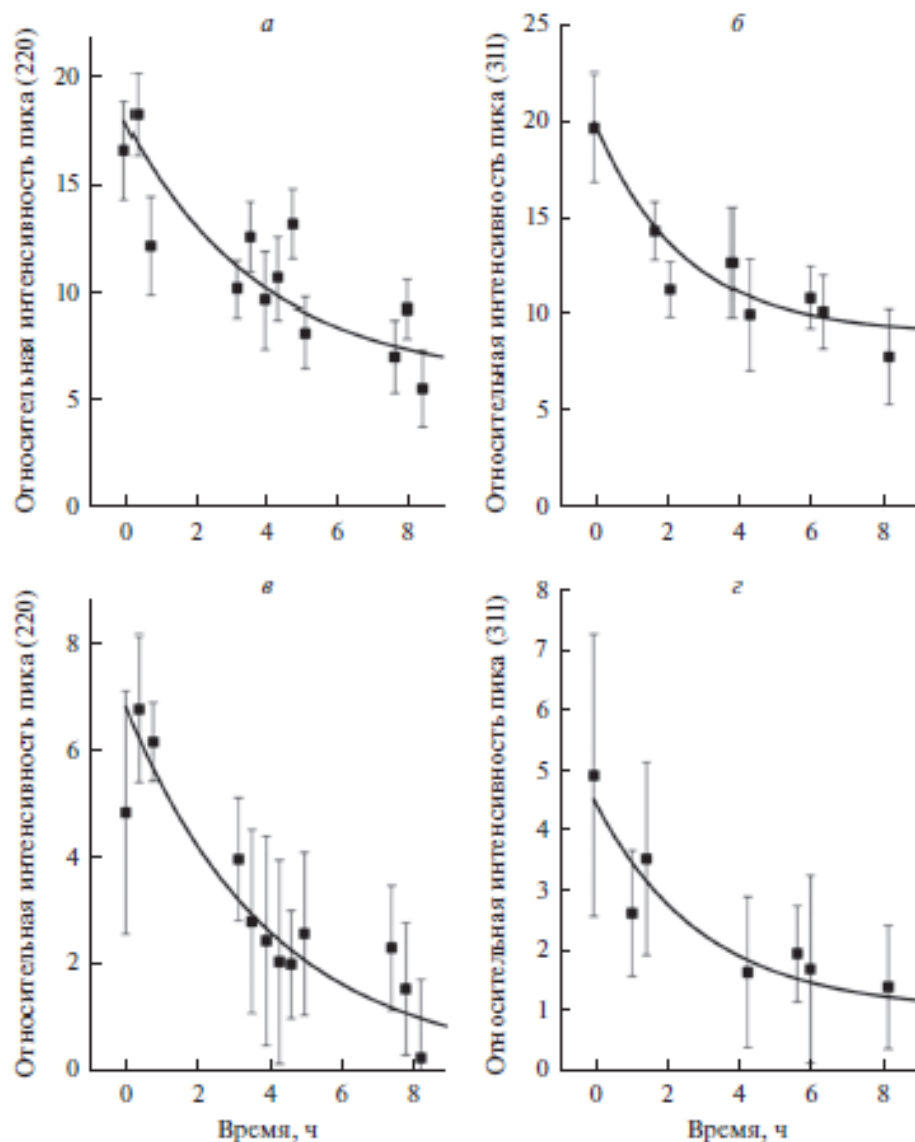


Рис. 9. Изменения со временем дифракционных пиков Ni (220) и (311): пик (220) при температуре 904 (а) и 952°С (в); пик (311) при 904 (б) и 952°С (з). Кривые получены как результат экспоненциальной аппроксимации экспериментальных данных.

ями. Однако это не отменяет того факта, что, очевидно, достаточно крупные для обнаружения в дифракционных экспериментах частицы никеля (т.е. большие, чем порядка 10 нм) существуют в эвтектическом расплаве Ni–P в течение десятков часов в интервале температур шириной в 100°С выше эвтектической температуры.

Специфический тип микрогетерогенности металлических расплавов связан с газовой подсистемой. Известно, что жидкие сплавы содержат значительные количества газовых компонентов. Например, содержание водорода в расплавленных алюминиевых сплавах существенно превышает его максимальную растворимость. Это означает, что значительная часть водорода существует в виде пузырьков или гидридов. В ходе термодинамического анализа [24] мы показали, что малые (порядка 10 нм) газовые пу-

зырьки, в зависимости от пересыщения, температуры T и давления p , могут существовать в устойчивом или метастабильном равновесии с окружающим расплавом. Следовательно, пересыщенные металлические расплавы должны рассматриваться как нанодисперсные пены. Изменяя T и p , можно изменять дисперсность пены или переводить ее в состояние истинного газового раствора.

Термическая обработка расплава как перспективный метод производства сплавов

Итак, можно рассматривать следующие типы микронеоднородности и микрогетерогенности жидких металлических растворов:

- Микроскопическая неоднородность, которая обусловлена различными видами локального упорядочения и может быть изменена в результате изменения объемной доли кластеров или полиморфных изменений внутри кластеров;
- Среднемасштабная фрактальная неоднородность, которая обусловлена существованием двух или более типов межзатомных взаимодействий и может быть изменена вследствие эволюции металлоидных цепочек: их удлинением, объединением в сети, коагуляцией в глобулы и т.д.;
- Наномасштабная метастабильная микрогетерогенность, которая обусловлена предысторией расплава и может быть изменена в результате преобразований объемной доли, размеров и состава дисперсных частиц или нано-пузырьков.

Учитывая, что различные виды микронеоднородности и микрогетерогенности обычно сосуществуют, приходится заключить, что металлические расплавы представляют собой очень сложные системы. Их структуру можно изменять в результате изменений температуры, или давления, или влияния на нее различными внешними воздействиями. При последующем охлаждении с подходящей скоростью эти изменения могут быть сохранены вплоть до температуры ликвидус и оказывать влияние на структуру и свойства затвердевшего (кристаллического, нанокристаллического или аморфного) сплава. Данные о структурных перестройках в металлических расплавах, представленные выше, позволяют обозначить наиболее перспективные способы внешних воздействий на жидкие металлы и сплавы с целью повышения качества литых, деформированных и быстро закаленных изделий из них.

Одним из них является обработка жидких сплавов мощными ультразвуковыми колебаниями, которая сопровождается развитием акустической кавитации и акустических потоков в объеме металла. В результате появления кавитационных пузырьков, их фрагментирования в более мелкие и последующего захлопывания может быть достигнута эффективная гомогенизация расплава [3]. Конечно, такая обработка расплава требует довольно сложного оборудования и может быть осуществлена только для не слишком высокотемпературных систем.

Температурная обработка жидких металлов и сплавов (перегрев над ликвидусом до некоторой температуры, изотермическая выдержка при этой температуре в течение определенного времени и последующее затвердевание с подходящей скоростью охлаждения) более проста, но не менее эффективна. Не предпринималось попыток применить ее к чистым жидким металлам с целью инициации фазовых переходов, описанных в работах Л. Сона и др., и сохранения высокотемпературной структуры при достаточно быстром охлаждении до кристаллизации. Однако она представляется довольно перспективным направлением улучшения кристаллической структуры металлов, склонных к таким переходам.

Наиболее радикальным способом представляется гомогенизирующая термическая обработка первоначально микрогетерогенных расплавов. Их перегрев над ликвидусом до температуры, превышающей точку необратимого перехода системы в состояние истинного раствора, позволяет существенным образом повлиять на условия формирования фаз в процессе затвердевания и на свойства затвердевших сплавов. Повыше-

ние максимальной температуры выплавки без выхода за пределы области метастабильной микрогетерогенности может привести к менее значительным, но также полезным эффектам. Изменения дисперсности и состава фаз микрогетерогенного расплава, достигаемые в процессе такой обработки, при достаточно высоких скоростях охлаждения могут сохраниться до начала кристаллизации, обеспечивая модифицирование литого металла.

Во многих случаях значительный перегрев жидкого сплава не может быть осуществлен в промышленных условиях вследствие недостаточной мощности плавильного оборудования, низкой стойкости огнеупоров и других технологических и экономических ограничений. Вследствие этого возникает проблема снижения температуры гомогенизации расплава до приемлемых величин. Эта проблема может быть решена путем введения в жидкий сплав малых количеств примесей, снижающих межфазное натяжение на границе дисперсных частиц микрогетерогенного расплава (это натяжение определяет термическую стабильность частиц) [25]. В этом случае мы имеем дело с модифицированием структуры расплава, которая может улучшить качество литого металла.

В следующих разделах мы рассматриваем детальные результаты практического применения температурной обработки жидких сплавов.

ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕНИЗИРУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКИ РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛИТКОВ И ОТЛИВОК ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Исследование влияния термообработки исходного расплава на структуру и свойства сталей начали в 1970-е гг. Б. Баум с сотрудниками [1]. Они были первыми учеными, использовавшими зависимости свойств от температуры для определения характеристических температур нагрева жидкого металла. Поскольку эти и последующие их результаты обобщены в [1, 2], в данной статье мы ограничимся результатами изучения влияния термообработки расплавов на строение и свойства сплавов на основе алюминия с различными типами диаграмм состояния [3].

Алюминиевые сплавы с простой эвтектикой

Детальное исследование температур структурных перестроек в расплавах *алюминий–кремний*, являющихся основой промышленных силуминов, было начато денситометрическими исследованиями [26]. Было показано, что, если компоненты образца эвтектического состава смешивались при 1450°C, на температурной зависимости плотности, полученной при охлаждении от этой температуры, никаких аномалий, которые могли бы быть ассоциированы со структурными перестройками в расплаве, не отмечается (рис. 10а). Однако значения плотности, полученные после затвердевания и повторного расплавления образцов, оказываются примерно на 1% ниже, чем перед затвердеванием (рис. 10б). В температурном интервале между 950 и 1110°C авторы наблюдали аномальное уменьшение коэффициента термического расширения α , после чего кривая $d(T)$ сливается с кривой охлаждения исходного расплава и не имеет в дальнейшем никаких специфических особенностей при любых вариациях температуры в интервале от эвтектической температуры до 1450°C. Подобные аномалии, но при несколько других температурах также наблюдались для образцов с составом, отличным от эвтектического.

Различие между кривыми свойство–температура, полученными при нагреве до- и заэвтектических расплавов Al–Si до 1200–1400°C, было обнаружено и при исследовании их вязкости ν [27]. Интересно, что в области температур, лежащей ниже точки ветвления, кривые нагрева $\nu(T)$ для доэвтектических составов идут выше кривых

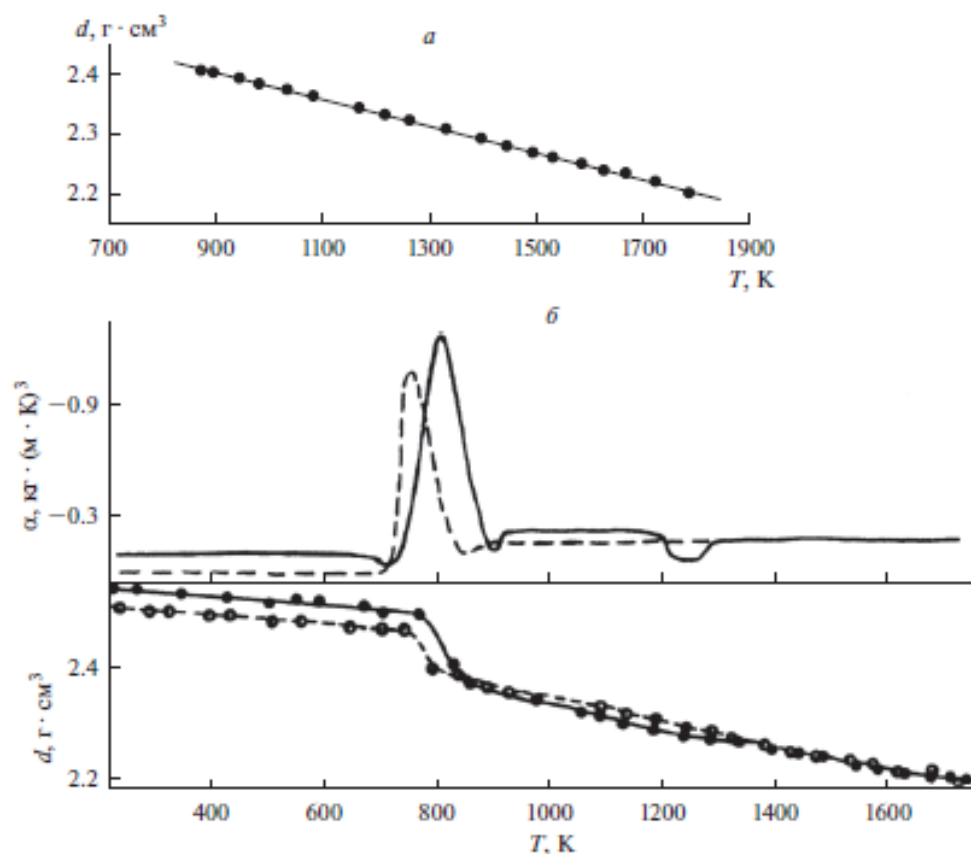


Рис. 10. (а) Температурные зависимости плотности, полученные при охлаждении расплава Al–Si эвтектического состава, приготовленного при 1450°C и (б) температурные зависимости плотности и коэффициента термического расширения, полученные после плавления этого образца (●, ○ обозначают экспериментальные данные, полученные при нагреве и охлаждении этого образца соответственно; линии представляют собой сглаживающий сплайн и его производную).

охлаждения. После прохождения эвтектической концентрации наблюдается инверсия гистерезиса вязкости: вязкость при охлаждении превышает вязкость при нагреве.

Полученные результаты были интерпретированы авторами на основе концепции наследственной метастабильной микрогетерогенности жидких эвтектических сплавов, т.е. аномалии кривых $d(T)$ и $v(T)$ были объяснены необратимыми переходами микрогетерогенного расплава, образовавшегося после плавления образцов, в состояние истинного раствора. Нанеся точки аномалий плотности и вязкости на фазовую диаграмму системы Al–Si, определили температурно-концентрационные границы области, в которой реализуются микрогетерогенные состояния жидких силуминов (рис. 11). Отсутствие ветвления температурных зависимостей вязкости для образца эвтектического состава привело авторов к заключению, что необратимые изменения вязкости связаны прежде всего с разрушением дисперсных частиц, сформированных из фрагментов первичной фазы исходного слитка. Состав этой фазы изменяется при прохождении через точку эвтектики, что и приводит к инверсии гистерезиса вязкости.

Для того, чтобы исследовать влияние гомогенизирующей термообработки расплава (ГТОР) на структуру закристаллизованных образцов при различных скоростях ох-

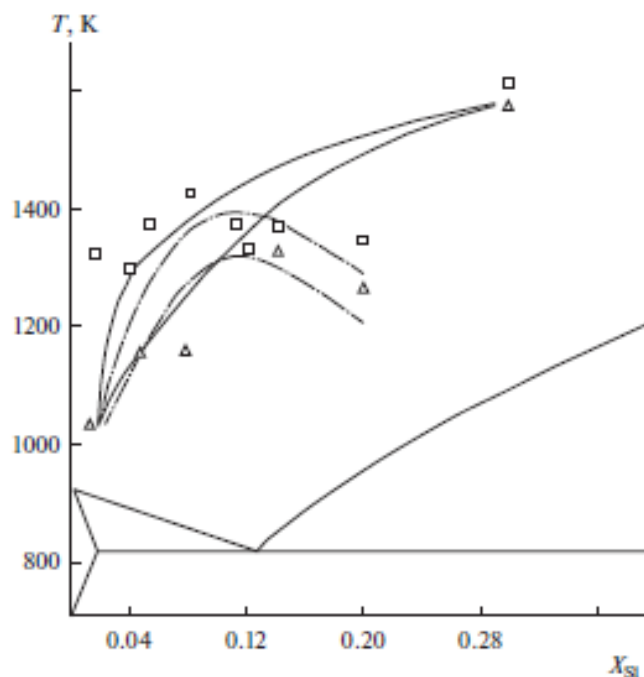


Рис. 11. Купол распада метастабильной микрогетерогенности в расплавах Al–Si, построенный с использованием температурных зависимостей плотности d (---), кинематической вязкости ν (Δ) и удельного электрического сопротивления ρ (\square).

ждения мы использовали [3] общепринятые процедуры закалки из жидкого состояния, обеспечивающие возможность нагрева расплавов до высоких температур, его охлаждения со скоростями в интервале 10^2 – 10^{60} C/c с параллельным контролем температуры в большинстве случаев.

Эти опыты были проведены с заэвтектическим силумином, содержащим 17 мас. % Si [26]. Экспериментальные данные, характеризующие структурное состояние этого расплава, определенно указывают на то, что после плавления он является микрогетерогенным и, следовательно, имеются предпосылки для управления его структурой посредством гомогенизирующей термообработки. Образцы сплава Al–17Si (мас. %) были получены с использованием различных технологий: путем литья в графитовую форму ($V < 100^\circ\text{C}/\text{c}$) и закалкой из жидкого состояния ($V = 10^2$ – 10^{40} C/c). Интервал температур перегрева составлял 100–500°C.

На рис. 12 приведены структуры, которые были зафиксированы после кристаллизации с различными скоростями расплава, подвергнутого гомогенизирующей термообработке с нагревом над ликвидусом до 1200°C и без такой обработки. Их сопоставление показывает, что после гомогенизирующей термообработки в структуре закристаллизованного металла исчезают первичные кристаллы кремния и вся структура становится квазиэвтектической, хотя концентрация кремния в нем превышает эвтектическую на 5% (рис. 12а, 12б). Если скорость охлаждения увеличить до 10^{60} C/c, то после гомогенизирующего перегрева расплава в структуре кристаллических образцов на фоне глобулярной эвтектики отчетливо проявляются первичные дендриты α -твердого раствора, т.е. заэвтектический сплав начинает кристаллизоваться как доэвтектический.

Следовательно, гомогенизирующая термообработка расплава может рассматриваться как причина глубокого переохлаждения на фронте кристаллизации и после ее

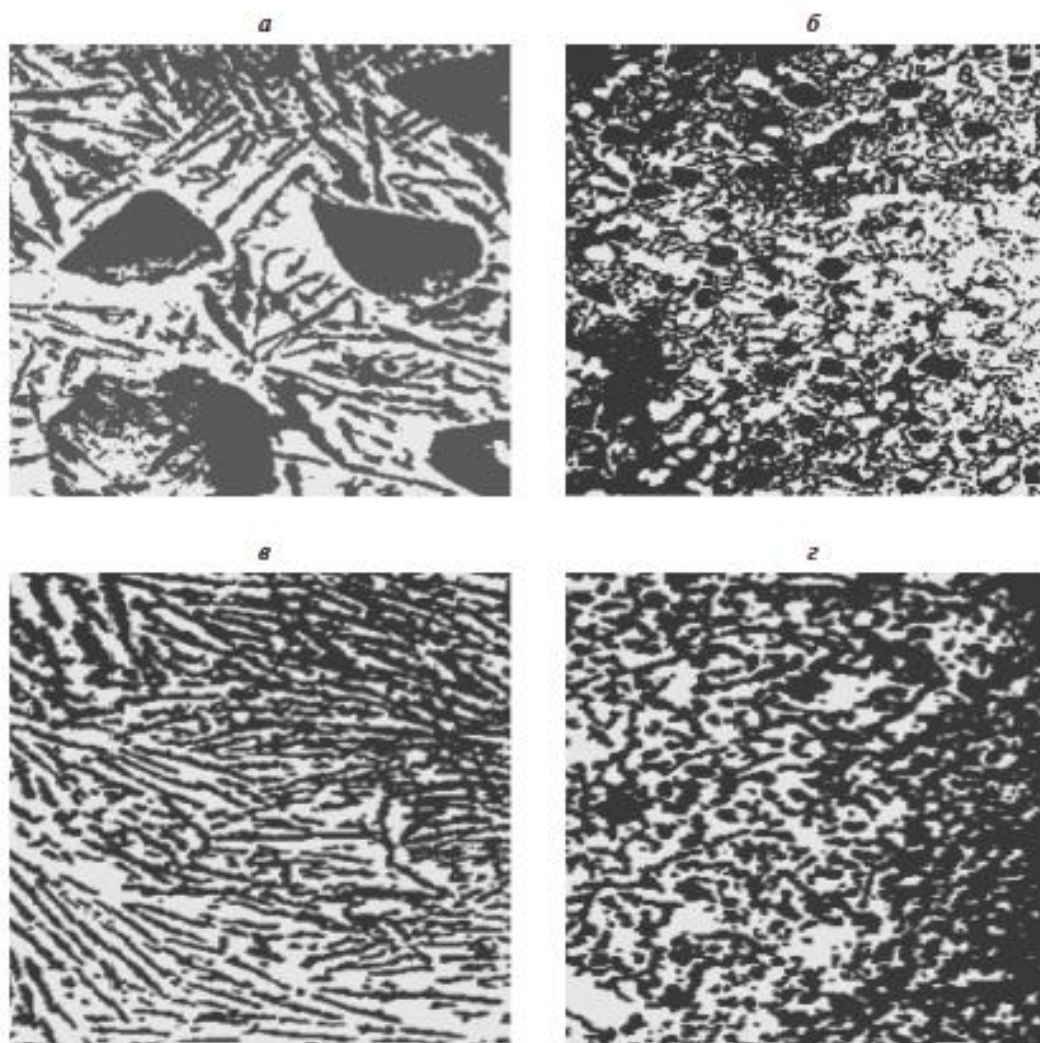


Рис. 12. Структура сплава Al–17 ат. % Si, выплавленного без гомогенизирующего перегрева и закристаллизованного со скоростями (а) 10^2 и (б) $10^{5^{\circ}}\text{C}/\text{с}$, и после гомогенизирующей термической обработки в жидком состоянии и кристаллизации со скоростями (в) 10^2 и (г) $10^{5^{\circ}}\text{C}/\text{с}$ ($\times 200$) [26].

применения стабильная фазовая диаграмма сплава превращается в метастабильную даже при обычных скоростях затвердевания. Сочетание высоких темпов охлаждения и ГТОР приводит к дальнейшему изменению фазовой диаграммы, а именно к появлению первичных кристаллов α -твердого раствора в сплавах с первоначально заэвтектических составом.

Алюминиевые сплавы с соединениями

Влияние термообработки исходных расплавов и скорости охлаждения на структуру слитков было исследовано для многих сплавов на основе алюминия с соединениями (Al–Zr, Al–Ti, Al–Mn, Al–Mg, Al–Sc и др.) [3]. Наиболее подробно недавно была изучена система Al–Cu [28–30].

Рассмотрим типичные эффекты на примере сплавов Al–Zr. Эта система была первой, для которой были определены характеристические температуры структурных перестроек в жидком состоянии.

Во-первых, в [31] мы изучили температурные зависимости плотности и вязкости образцов, содержащих до 1.5 мас. % Zr и приготовленных из реагентов высокой чистоты (йодидного Zr и Al с содержанием примесей не более 0.001%). Результаты, представленные на рис. 13а, показывают, что в температурном диапазоне от ликвидуса до 1800°C только в образце с минимальным содержанием циркония вблизи 1600°C наблюдаются признаки завершения перехода системы в состояние истинного раствора. Для более высоких концентраций второго компонента этот переход не завершается вплоть до наивысшей температуры исследуемого диапазона, о чем свидетельствует отсутствие совпадающих частей кривых $d(T)$, полученных при нагреве и последующем охлаждении. Этот вывод был также подтвержден результатами вискозиметрического исследования, в котором были изучены сплавы указанной выше чистоты, содержащие до 2 ат. % Zr. В диапазоне температур до 1820 К не обнаружено никаких признаков необратимых изменений в структуре расплава.

Однако при изучении температурных зависимостей вязкости лигатуры Al–2Zr (мас. %) промышленной чистоты были получены довольно нетривиальные результаты, свидетельствующие о сложности процессов, сопровождающих повышение температуры образца. На начальном участке этой кривой (приблизительно до 1050°C) значения вязкости увеличиваются при нагревании (рис. 13б). Затем темп роста ν замедляется и, наконец, устанавливается “нормальный” режим уменьшения вязкости с повышением температуры. Эта высокотемпературная зависимость сохраняется при дальнейшем охлаждении, а ниже 1200°C кривая $\nu(T)$ отклоняется от кривой, полученной при начальном нагреве. Судя по представленным здесь результатам, образец коммерческой чистоты переходит в состояние истинного раствора вблизи 1230°C, т.е. при гораздо более низкой температуре, чем точка гомогенизации аналогичного сплава, выплавленного из высокочистых компонентов. Этот факт стал отправной точкой в формировании идеи модифицирования расплавов специально подобранными добавками для снижения температуры их гомогенизации.

Для того, чтобы исследовать влияние термической обработки и скорости охлаждения расплава на структуру сплавов Al–Zr, были изучены образцы заперитектических композиций, содержащие 0.6, 1.5, 2.0, 3.0 и 4.7 мас. % Zr. Установлено, что при низком перегреве расплава ($\Delta T < 150$ К) и низких скоростях охлаждения, независимо от концентрации второго компонента, в отливке в соответствии с равновесной фазовой диаграммой образуется интерметаллическое соединение Al_3Zr с тетрагональной кристаллической решеткой пространственной группы $D0_{23}$. Наиболее типичной формой роста его кристаллов являются ограниченные удлиненные пластины (рис. 14а), размер которых уменьшается с ростом скорости охлаждения. По мере увеличения концентрации Zr, распределение этих кристаллов по сечению образца становится все более неравномерным, и их средний размер увеличивается с 60 до 250 мкм. Интерметаллические соединения этой модификации устойчиво растут при скоростях охлаждения, меньших чем 10^2 °C/с для Al–1.5Zr (мас. %), 10^3 °C/с для Al–2Zr (мас. %), 10^4 °C/с для Al–3Zr (мас. %) и 10^5 °C/с для Al–4.7Zr (мас. %).

Исследовано влияние строения исходного расплава на размер, морфологию и структуру алюминида в сплаве Al–2Zr (мас. %) [32, 33]. Исходная жидкость была перегрета до различных температур ($\Delta T = 100–460$ °C). Изменение формы стабильных включений алюминида циркония в зависимости от скорости охлаждения V и перегрева над ликвидусом ΔT показано на рис. 15 (области I и II). Рис. 14б иллюстрирует типичный случай, когда вместо пластин образуются дендритные кристаллы с четко очерченными вершинами ветвей первого и второго порядка. Следует обратить внима-

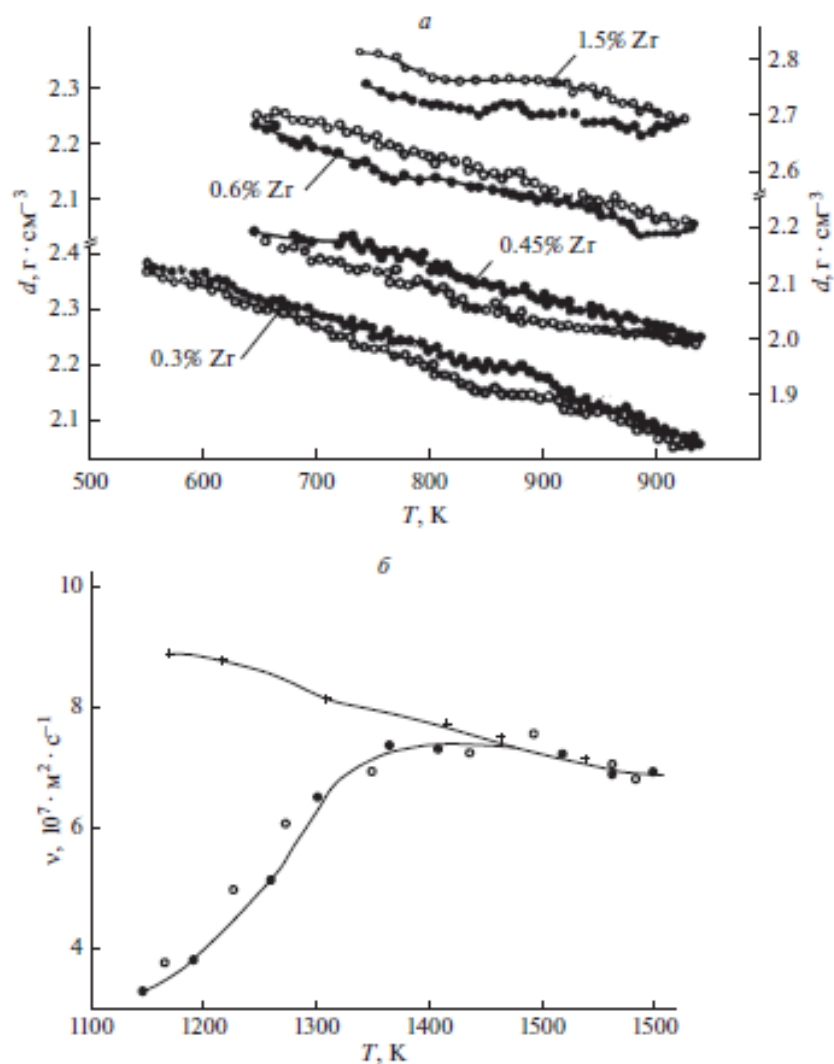


Рис. 13. (а) Температурные зависимости плотности расплавов Al-Zr (\circ – нагрев, \bullet – охлаждение; концентрация циркония дана в ат. %) и (б) температурные зависимости вязкости лигатуры Al-2 мас. % Zr (\bullet – первый нагрев, $+$ – охлаждение, \circ – повторный нагрев после затвердевания).

ние на формирование гораздо более дисперсных равноосных дендритов, имеющих специфическую лепестковую структуру; их морфология и размеры однозначно доказывают их первичное происхождение. Для каждого состава существует определенный диапазон скоростей охлаждения, в котором формируются первичные интерметаллиды подобной морфологии, структуры и размеров.

Рентгеновский фазовый анализ таких кристаллов показал, что они имеют состав Al_3Zr и кубическую упорядоченную структуру, аналогичную вторичной метастабильной фазе, зарождающейся в процессе распада пересыщенного α -твердого раствора. По мере увеличения концентрации Zr в сплаве условия для наиболее устойчивого роста интерметаллических соединений этой метастабильной модификации смещаются в сторону более высоких скоростей охлаждения. Исследовано влияние первичного пе-

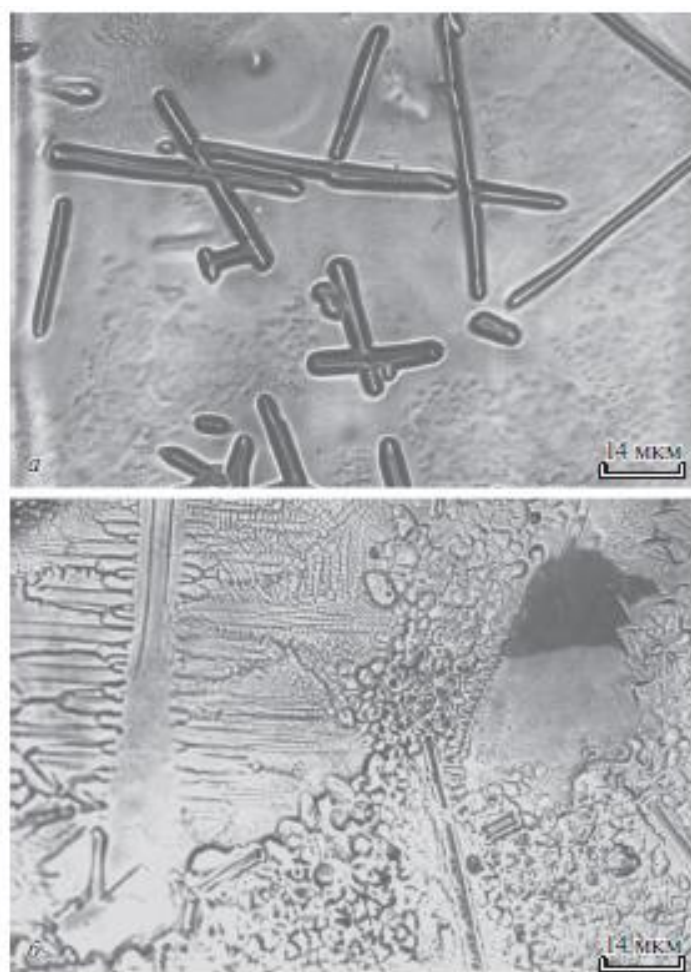


Рис. 14. Формы роста кристаллов алюмината циркония (структура типа $D0_{23}$) в зависимости от параметров затвердевания для сплава Al–2 мас. % Zr: (а) $V = 10$ К/с, $\Delta T = 200$ К; (б) $V = 10^3$ К/с, $\Delta T = 360$ К.

перегрева расплава на морфологическую устойчивость форм роста метастабильных алюминидов. Установлено, что при $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ они растут в виде ограниченных кристаллов кубической формы (рис. 16, область Г на рис. 15). При высокой ΔT дендритные формы становятся доминирующей формой роста кристаллов (область II' на рис. 15). При $\Delta T = 200\text{--}250^\circ\text{C}$ интерметаллиды имеют максимальный размер до 10 мкм и растут в виде дендритов с ярко выраженной анизотропией скоростей роста первичной и вторичной ветвей (рис. 16б). При $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ размер кристаллов уменьшается до 5 мкм и они принимают форму симметричных дендритов (рис. 16в). Нагревание выше температуры гомогенизации сопровождается резким увеличением количества алюминидов и дополнительным уменьшением их размера до 1–2 мкм (Заштрихованная область на рис. 15). Таким образом, изменяя условия подготовки расплава, мы можем в широких интервалах изменять размер и морфологию кристаллов метастабильной фазы Al_3Zr .

Позже подобные результаты были получены при исследовании алюминидов в сплавах Al–Ti, Al–Fe, Al–Mn и Al–Sc. Обнаружены следующие общие закономерности:

– Устойчивой формой роста кристаллов при низких скоростях охлаждения и низких перегревах расплава является ограниченная форма. Наиболее широкая область огра-

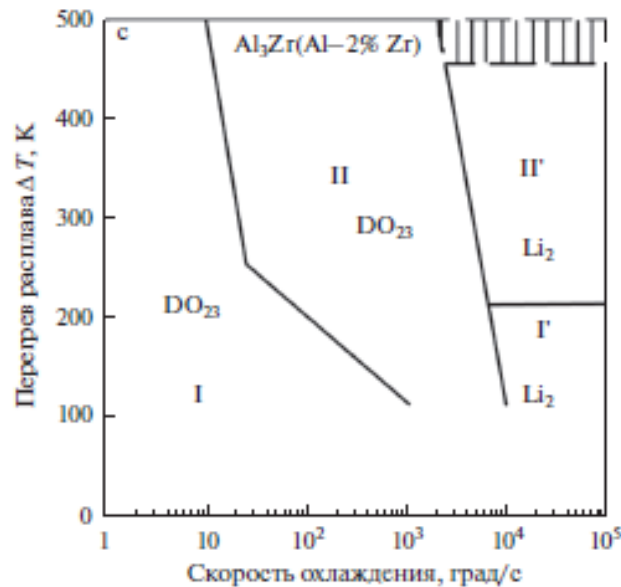


Рис. 15. Области роста кристаллов с различной морфологией алюминидов циркония (I – огранные кристаллы; II – дендритные кристаллы).

ненных кристаллов образуется при росте алюминида скандия, тогда как самая узкая зона соответствует росту алюминида железа.

– С ростом скорости охлаждения и перегрева расплава наблюдается переход от огранных к закругленным (древовидным, сферолитным или глобулярным) формам роста. Сферолитные формы встречаются в процессе затвердевания алюминидов Al_3Fe и Al_6Mn , в то время как глобулярные формы обнаруживаются при формировании алюминидов Al_3Sc .

– Перегрев расплава в сочетании с быстрой закалкой приводит к образованию метастабильных фаз Al_3Zr , Al_3Ti и Al_6Fe .

Приведенные выше результаты соответствуют перегреву расплава до температуры, лежащей ниже температуры гомогенизации T_{hom} . Результаты металлографического исследования, изучения рентгеновской дифракции и спектрального рентгеновского анализа лент, подготовленных из сплава $Al-0.6Zr$ (мас. %), представлены на рис. 17. Было показано, что ленты, которые были получены из расплава, перегретого до $1150^\circ C$, имеют более дисперсную структуру, чем ленты, полученные после его перегрева до $1220^\circ C$. Можно заметить отчетливое снижение количества первичных выделений метастабильной фазы Al_3Zr , расположенных в центрах модифицированных зерен α -твердого раствора, и укрупнение этих зерен с увеличением температуры литья (рис. 17а, 17б). Перегрев расплава в область температур, близких к T_{hom} , изменяет фазовый состав расплава, и в результате вместо равновесной гетерогенной двухфазной структуры формируется метастабильный однофазный anomalно пересыщенный α -твердый раствор (рис. 17в). Дополнительная выдержка расплава при такой температуре, а также охлаждение при пониженной температуре литья не приводят к качественным изменениям в структуре сплава.

Положительная роль гомогенизирующей термической обработки расплава при создании однофазных структур anomalно насыщенного α -твердого раствора с переходными металлами подтверждается результатами, полученными при упрочнении сплава

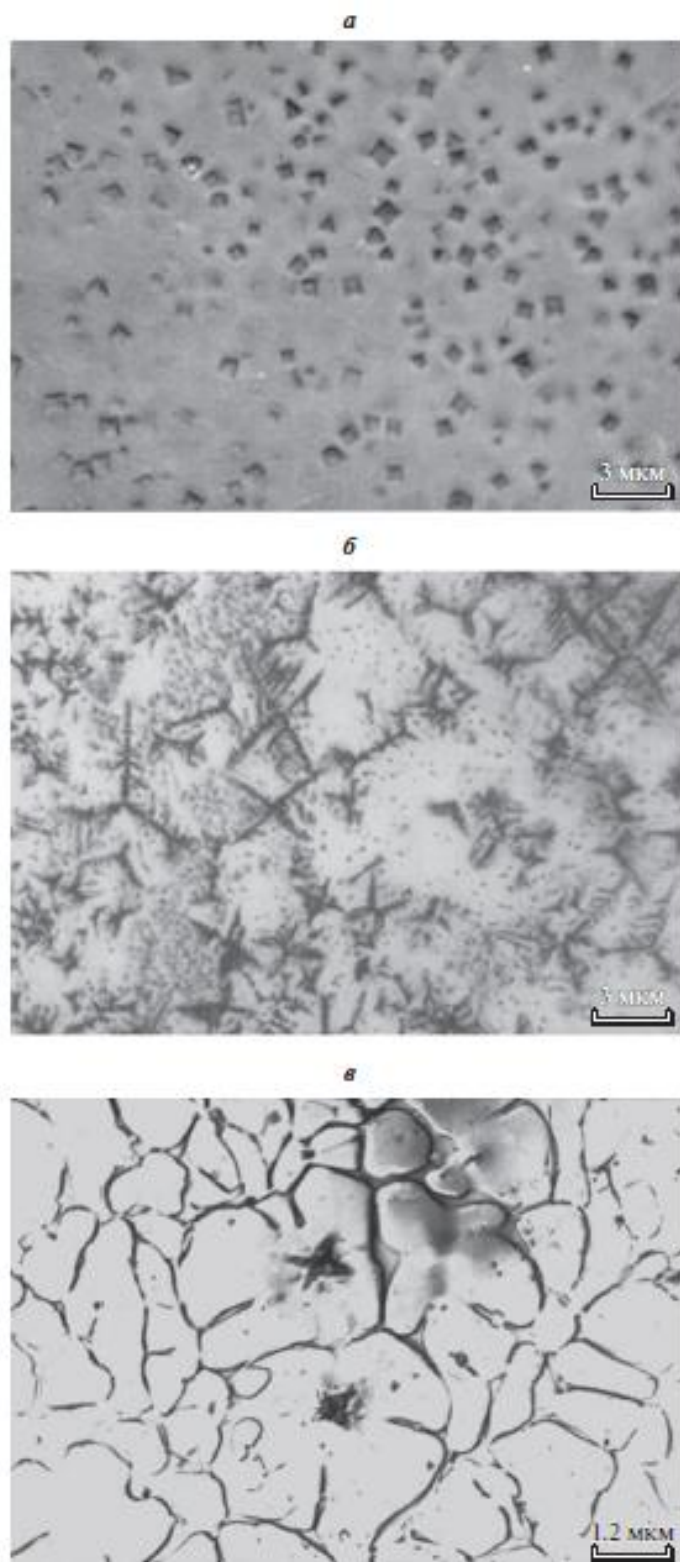


Рис. 16. Трансформация форм роста кристаллов алюминидов циркония (структура типа $L1_2$) в зависимости от перегрева исходного расплава ($V = 10^4$ К/с): (а) $\Delta T = 100$ К; (б) $\Delta T = 300$ К; (в) $\Delta T = 450$ К.

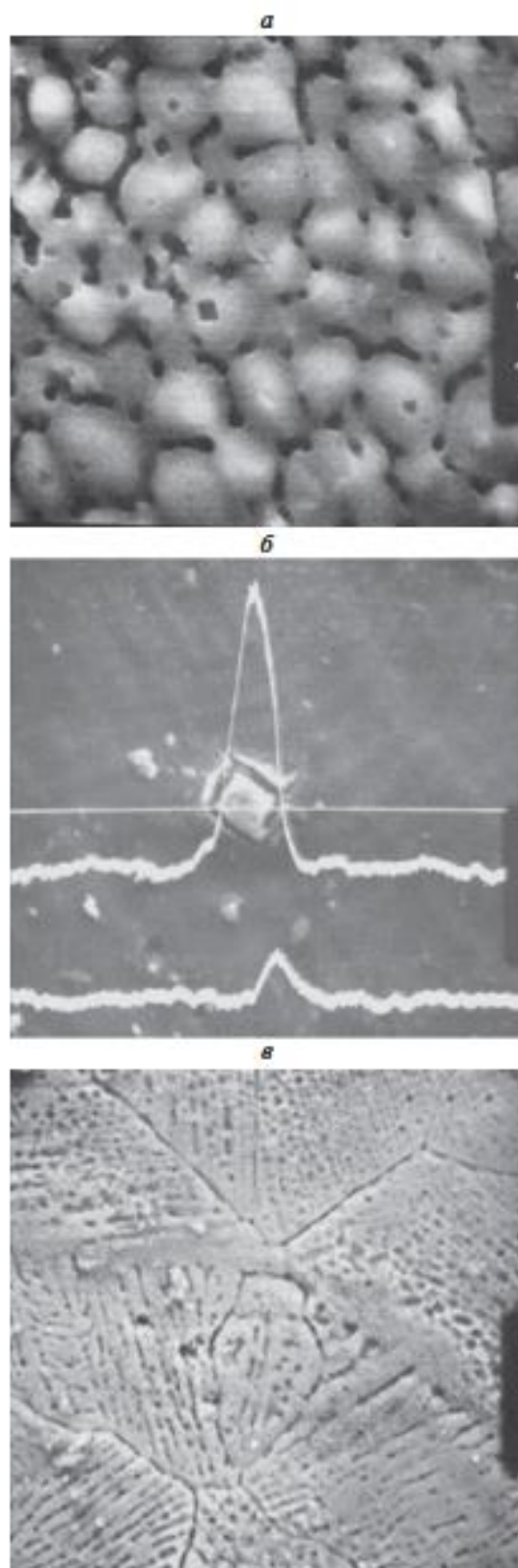


Рис. 17. Структура лент сплава Al–0.6 мас. % Zr, полученных после различных режимов термической обработки исходного расплава: снимок в обратно рассеянных электронах и снимок в рентгеновском K_{α} -излучении; *a, б* – $T < T_{\text{hom}}$; *в* – $T > T_{\text{hom}}$.

с более высоким содержанием Zr. Например, для сплава Al–2Zr (мас. %) такая структура образуется в лентах, получаемых при быстрой закалке со скоростью охлаждения $V = 10^4 \text{C}/\text{с}$. В то же время, если расплав не подвергался предварительной гомогенизирующей термообработке, подавление первичной кристаллизации алюминидов в сплаве происходит при охлаждении со скоростями порядка $10^5 \text{C}/\text{с}$.

Описанные выше закономерности изменения структуры были также обнаружены при кристаллизации сплавов Al–Ti заэвтектического состава.

Таким образом, применение гомогенизирующей термической обработки расплавов при кристаллизации сплавов алюминия с переходными металлами расширяет область существования аномально перенасыщенного α -твердого раствора на основе Al вследствие подавления роста первичных алюминидов и формирования однофазного состояния при более низких темпах охлаждения.

Сплавы алюминия с медью по сравнению с перечисленными выше сплавами с соединениями имеют наиболее сложную диаграмму состояния. На ней имеется две горизонтальные линии, соответствующие эвтектическим превращениям и пять горизонталей с перитектическими превращениями. Кроме того, присутствуют шесть эвтектоидных и семь перитектоидных реакций. Всего в этой системе существует пятнадцать фаз. Две из них являются твердыми растворами на основе Cu и Al, шесть фаз образуются с участием жидкой фазы, остальные образуются в результате превращений в твердом состоянии. Авторы [29] исследовали плотность 17 сплавов Al–Cu различной концентрации, большинство из которых различаются фазовыми составами при температурах, соответствующих началу плавления. В системе со столь контрастными по плотности компонентами вероятным представлялось осаждение более плотных дисперсных частиц, обогащенных медью, в менее плотной дисперсионной среде, богатой алюминием, и, наоборот, всплытие обогащенных алюминием частиц в среде, богатой медью. В гамма-плотномере пучок излучения просвечивал исследуемые образцы вблизи дна тигля, где концентрация меди могла существенно превышать расчетную концентрацию, задаваемую при шихтовке. Поэтому при выяснении условий гомогенизации расплавов было решено строить температурные зависимости не плотности ρ , а произведения $\rho\mu$, где μ – массовый коэффициент ослабления пучка, зависящий от локального состава просвечиваемой зоны.

Наиболее общей чертой полученных зависимостей $\rho\mu(T)$ является расхождение ветвей нагрева и охлаждения (гистерезис), свидетельствующее о необратимых изменениях состава и строения просвечиваемой зоны большинства изученных бинарных расплавов после их нагрева выше точки ветвления этих кривых (рис. 18). Наиболее выразительно гистерезис произведения $\rho\mu$ проявляется для образцов, обогащенных алюминием, где расхождение ветвей нагрева и охлаждения достигает 16%. Как и в [28], где отмечалось ветвление температурных зависимостей вязкости сплавов Al–Cu, авторы [29] связали это явление с необратимым разрушением метастабильного микрогетерогенного состояния расплавов, унаследованного от гетерогенных исходных кристаллических образцов. Аномально большие различия в зафиксированных значениях комплекса $\rho\mu$ для сплавов, богатых алюминием, могут быть объяснены только осаждением более плотных дисперсных частиц, обогащенных медью, в расплаве меньшей плотности.

Наиболее неожиданным результатом денситометрических опытов [29] явилось обнаружение гистерезиса температурных зависимостей $\rho\mu(T)$, полученных при плавлении гомогенных кристаллических образцов стехиометрических составов CuAl и особенно CuAl₂. Ранее при исследовании температурных зависимостей плотности расплавленных тугоплавких соединений (бориды 3d-переходных металлов) не обнаруживалось подобного явления и кривые $\rho(T)$, полученные при нагреве и охлаждении расплава, совпадали. Мы рассматривали этот факт как дополнительное подтверждение наследственного происхождения гетерогенности расплавов. В случае же соедине-

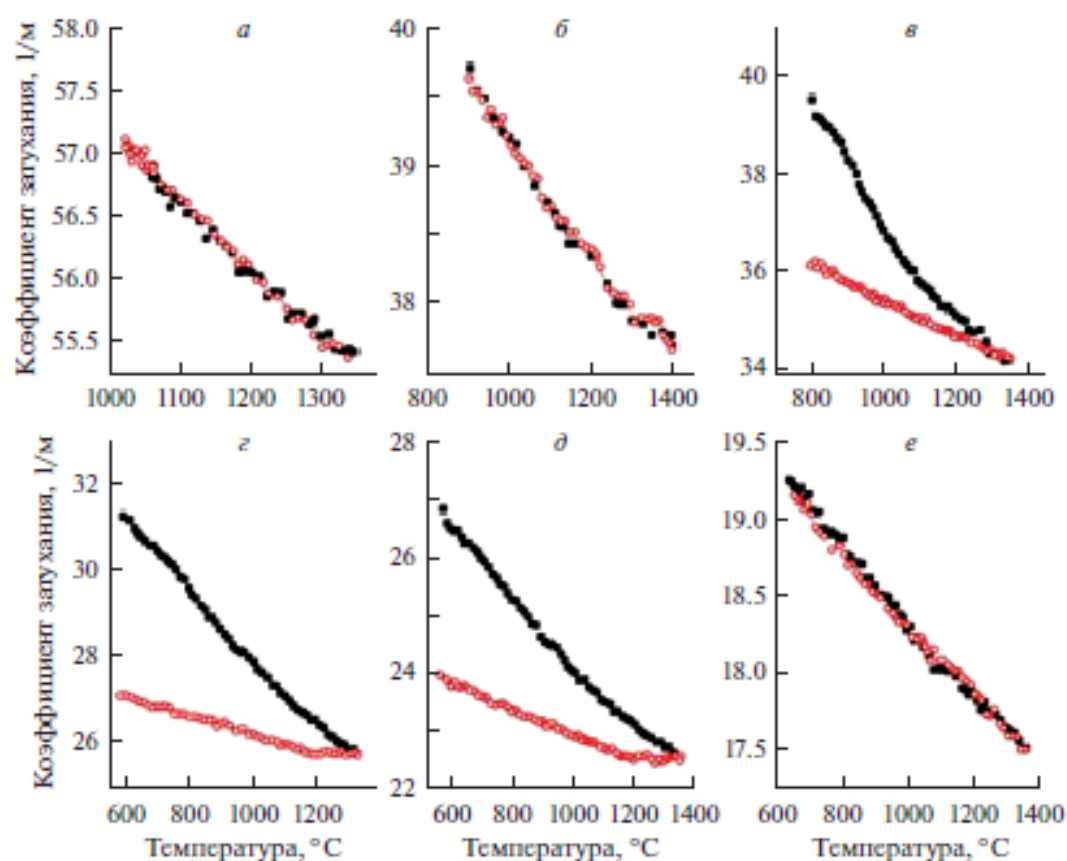


Рис. 18. Температурные зависимости произведения $\rho\alpha$ некоторых сплавов Al–Cu: (а) $\text{Al}_5\text{Cu}_{95}$, (б) $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{55}$, (с) $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{45}$, (д) $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{25}$, (е) $\text{Al}_{95}\text{Cu}_5$ при нагреве (сплошные символы) и последующем охлаждении (пустые символы).

ний CuAl и CuAl_2 гистерезис $\rho\alpha(T)$ не только существовал, но расхождение кривых и охлаждения было максимальным именно при стехиометрической концентрации, уменьшаясь по мере удаления от нее.

Оригинальное объяснение подобного явления мы нашли в работе Р.Е. Рыльцева и Л.Д. Сона [34]. По их данным, при плавлении сравнительно низкоплавких интерметаллических соединений, подобных CuAl и CuAl_2 , в расплаве могут сохраняться прочные межатомные связи, свойственные наиболее тугоплавким интерметаллидам этой системы (в нашем случае Cu_3Al). На основе этих связей возможно формирование соответствующих дисперсных частиц интерметаллических фаз. Однако эта гипотеза нуждается в дополнительном подтверждении.

Проведены первые опыты по изучению влияния гомогенизирующей термообработки расплавов Al–Cu на структуру, формирующуюся после их кристаллизации [30]. С этой целью были выплавлены образцы, содержащие 10, 17,1, 25 и 32 ат. % Cu. Одна партия образцов нагревалась в жидком состоянии до 1400°C , т.е. выше температуры их гомогенизации, а вторая (контрольная) не подвергалась такой обработке. После установления одинаковой температуры расплава (720°C они были закристаллизованы в установке центробежного литья в массивный щелевой медный кокиль и имели форму дисков толщиной 2,1–2,4 мм, что соответствует одинаковой расчетной скорости охлаждения, близкой к $6 \cdot 10^3$ град/с. Исследование полученных кристаллических

структур включало металлографический и фазовый анализ, измерения параметра решетки и микротвердости фазовых составляющих.

При сравнении структур, полученных при закалке указанных образцов, обнаружены отчетливые различия морфологии кристаллических фаз. Кроме того, отмечено, что после гомогенизирующей обработки расплавов изменяется кинетика кристаллизации и, как следствие, соотношение фаз в структуре и содержание в них меди; стимулируется переход к метастабильной кристаллизации и возрастает структурная неоднородность сплавов.

Алюминиевые сплавы с монотектиками

Так называемые псевдо-сплавы с очень мелкими и однородно распределенными включениями одного из компонентов могут быть получены в системах с ограниченной смешиваемостью в жидком состоянии. Некоторые из них обладают уникальными служебными свойствами (демпфирующими, трибологическими и т.д.). Основная проблема их производства связана с тенденцией к макроскопическому разделению при охлаждении и существенным обогащением нижней части слитка более плотным компонентом.

Известно, что макроскопическое расслоение таких жидкостей может быть подавлено при их затвердевании в условиях невесомости или в скрещенных электрическом и магнитном полях [35]. В этом случае наблюдается довольно равномерное распределение компонентов по высоте с выделениями размером порядка 1000 мкм. В результате затвердевания жидкого металла при скорости охлаждения 10^3-10^6 °C/с в замонотектических сплавах может образоваться однородная структура с очень мелкими включениями [36]. Однако такие условия кристаллизации могут быть реализованы в промышленных технологических процессах только при получении металлических порошков или тонких лент, но не в крупномасштабном производстве массивных отливок.

Основываясь на положительном опыте, полученном для эвтектических сплавов, П.С. Попель и др. изучили возможность подавления или замедления макроскопического распада в массивных образцах расслаивающихся алюминиевых сплавов с помощью их термической обработки в жидком состоянии [37]. Признаки существования микрогетерогенности коллоидного масштаба в этих расплавах при небольшом перегреве над куполом макроскопической несмешиваемости были отмечены в ультразвуковых экспериментах и в опытах по дифракции электронов [38], а также в исследовании малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [39].

При измерении вязкости этих расплавов в процессе первичного нагрева авторы выявили аномально высокий разброс ее значений (до 10–15%), который сохранялся до температур, специфичных для каждого состава. При дальнейшем нагревании и последующем охлаждении стабильные значения вязкости наблюдались вплоть до границы области расслоения. По мнению авторов, наблюдаемая нестабильность значений ν связана с тем, что при выходе за пределы купола несмешиваемости система переходит из макроскопически гетерогенного состояния в метастабильное микрогетерогенное типа микроэмульсии, которое, в свою очередь, разрушается при нагревании до указанных выше температур. В дальнейшем эти температуры будем называть температурами гомогенизации расплавов $T_{\text{гом}}$.

Нанеся температуры, при которых значения вязкости стабилизировались, на фазовую диаграмму системы Al–In, авторы получили куполообразную кривую, ограничивающую область существования метастабильной коллоидной структуры (рис. 19). После этого влияние гомогенизирующей термообработки расплавов на структуру, формирующуюся при их кристаллизации с умеренными скоростями охлаждения (порядка 1°С/с) изучалось на образцах массой около 30 г, которые выплавлялись в открытой печи сопротивления. Было установлено, что для всех исследованных составов при

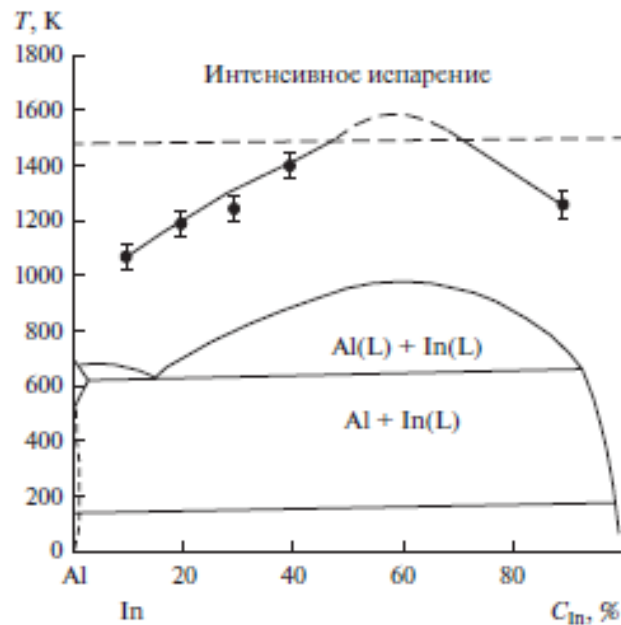


Рис. 19. Часть фазовой диаграммы и область существования метастабильной микрогетерогенности системы Al–In.

температуре нагрева расплавов ниже купола микроскопического расслоения, показанного на рис. 19, в закристаллизованных образцах фиксируется четкая граница между фазами, обогащенными различными компонентами (рис. 20а). Рентгеновский фазовый анализ подтвердил раздельное существование алюминия (вверху) и индия (внизу). Когда температура расплава поднимается и приближается к куполообразной кривой микрорасслоения, эта граница размывается, а далее, при $T > T_{\text{hcm}}$, макроскопическая сегрегация в слитках подавляется полностью. В этом случае их структура становится аналогичной квазиэвтектике (рис. 20б) и состоит из частиц индиевой фазы, равномерно распределенных по объему алюминиевой матрицы. Дальнейшее повышение температуры расплава существенно влияет на структуру слитка, способствуя измельчению дисперсных включений индиевой фазы в макроскопически однородном слитке.

Таким образом, в сплавах монотектических систем, затвердевших из расплава, подвергнутого предварительной гомогенизирующей термообработке, подавляется тенденция к макроскопическому расслоению, что позволяет получить отливки с включениями дисперсной индиевой фазы в макроскопически однородном слитке.

Промышленные алюминиевые сплавы

В этом разделе широкие возможности эффективного использования термической обработки расплава для управления структурой и свойствами в твердом состоянии иллюстрируются на примере ряда гранулированных и литейных сплавов.

Известно, что жаропрочность сплавов Al–Zr–Cr обеспечивается тугоплавкими добавками, которые выпадают в виде дисперсных интерметаллических соединений при переработке гранул или лент в полуфабрикаты. Технология производства полуфабрикатов из гранулированных сплавов требует равномерной тонкой структуры в состоянии *as cast*. Эта задача усложняется, однако, наличием кристаллов первичных алюми-

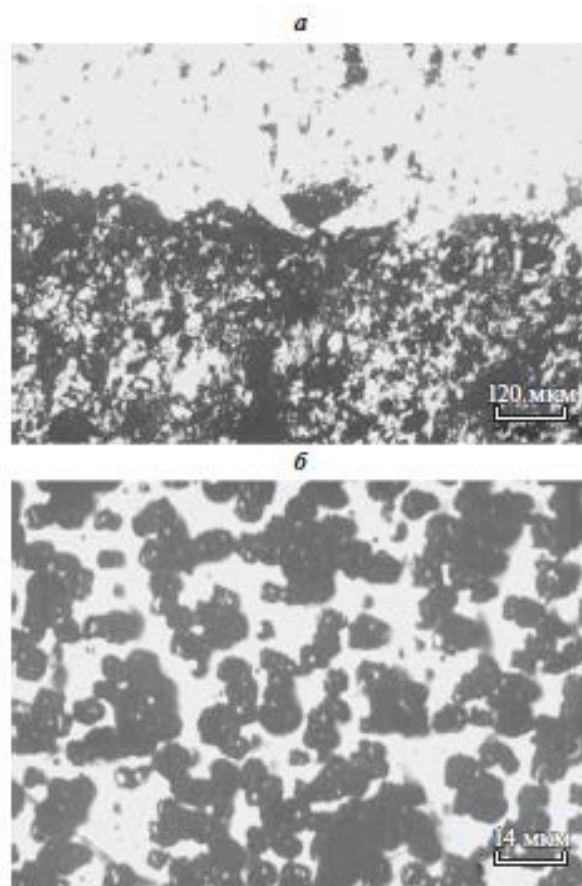


Рис. 20. Структура сплава Al–20 ат. % In, закристаллизованного со скоростью охлаждения $V = 1$ К/с от температур, лежащих (а) внутри области существования метастабильной микрогетерогенности (перегрев над ликвидусом $\Delta T = 70$ К) и (б) за пределами этой области ($\Delta T = 600$ К).

нидов в литой структуре. Их присутствие, резко ухудшающее механические свойства сплавов, ответственно за низкую устойчивостью переходных металлов в алюминии. Наиболее традиционным методом их устранения является использование технологий производства лент или порошков, в которых скорость охлаждения при закалке из жидкого состояния достигает 10^4 °C/с и более.

В нашем эксперименте мы использовали для тех же целей термическую обработку исходных расплавов в качестве альтернативы их высокоскоростной закалке. Было установлено, что для тройных сплавов Al–Zr–Cr с содержанием переходных металлов ниже 4.5% температуры гомогенизации с лежат между 1230 и 1250°С.

Было обнаружено появление в тройных сплавах метастабильной модификации соединения Al_3Zr при тех же условиях, что и в бинарных аналогах Al–Zr. По мере роста перегрева расплава округлые кубические формы роста сменяются дендритными формами, отличающимися степенью анизотропии скоростей роста вторичных ветвей. Предварительное нагревание расплава до температуры, близкой к температуре гомогенизации резко увеличивает количество алюминидов и уменьшает их размер. В результате образуется дисперсная, размером около 5 мкм, субдендритная структура α -твердого раствора. Когда температура расплава превышала $T_{\text{гом}}$, в литой структуре

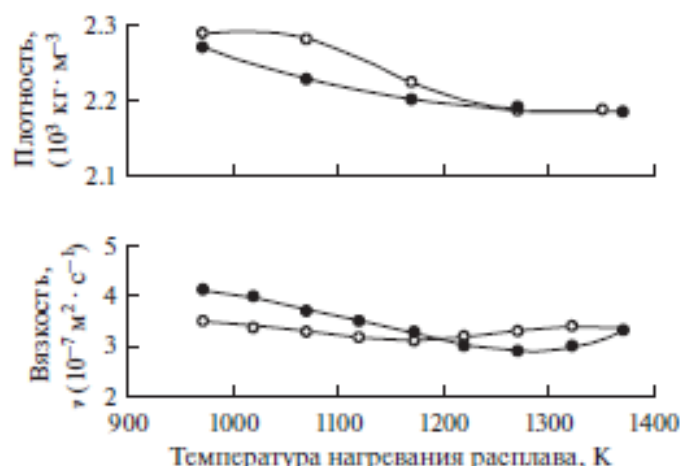


Рис. 21. Температурные зависимости кинематической вязкости ν и плотности d сплава Al9 в жидком состоянии (● нагрев, ○ охлаждение).

сплава Al–3Zr–1Cr (мас. %) наблюдался устойчивый рост дисперсных метастабильных алюминидов Al_3Zr . С повышением температуры расплава происходит дополнительное легирование α -твердого раствора цирконием (до 0.25–0.3%), сопровождающееся ростом его микротвердости на 20 МПа.

Резюмируя приведенные выше экспериментальные результаты, можно сделать вывод о том, что для улучшения структуры гранулированных жаропрочных сплавов системы Al–Cr–Zr можно использовать два различных режима термической обработки расплава.

Первый режим с $T > T_{\text{гом}}$ позволяет подавить первичную кристаллизацию алюминидов и получить структуру аномально пересыщенного α -твердого раствора при довольно умеренных темпах охлаждения. Увеличение степени легирования твердого раствора повышает его термическую устойчивость и улучшает механические свойства до $\sigma_{\text{в}} = 380$ МПа, $\sigma_{0.2} = 340$ МПа и $\delta = 12\%$.

Второй режим, при нагревании расплава несколько ниже $T_{\text{гом}}$, обеспечивает образование дисперсных кристаллов метастабильной фазы Al_3Zr и субдендритного α -твердого раствора. Такая структура дополнительно упрочнена по сравнению с не перегретыми образцами, особенно в тех случаях, когда содержание циркония превышает предел его растворимости (при данной скорости охлаждения).

Силумины, т.е. сплавы системы Al–Si используются в производстве отливок с высокими эксплуатационными свойствами, такими как герметичность, коррозионная стойкость и прочность. Типичным представителем этого класса сплавов является сплав Al9 с почти эвтектическим составом и высокой прочностью благодаря легированию магнием. Однако использование этого сплава для производства отливок сложной геометрической формы требует повышения пластичности при сохранении того же уровня прочностных свойств.

Мы предложили использовать для этого термическую обработку расплава. Режимы нагрева расплава были выбраны на основе результатов измерений температурных зависимостей плотности и вязкости. Данные, приведенные на рис. 21, подтверждают тот факт, что этот расплав представляет собой сложную микрогетерогенную систему, сохраняющую метастабильное состояние как минимум до 950°C [40].

Показано, что повышение температуры литья подавляет образование крупных иглообразных кристаллов кремния и сопровождается рафинированием основных струк-

турных составляющих: эвтектики и α -твердого раствора. С повышением температуры первичного нагрева расплава микротвердость дендритов α -твердого раствора в литом состоянии возрастает с 580 до 710 МПа и при этом возрастает относительное удлинение. Максимальная прочность на растяжение σ_b менее чувствительна к изменениям этой температуры. Если максимальная температура нагрева расплава была ниже $T_{\text{гом}}$, эти эффекты не сохраняются при последующем охлаждении до температуры литья (720°C в наших экспериментах). Тем не менее, величины δ вдвое превышают те же значения, полученные по стандартной технологии, без термической обработки исходного расплава.

Альтернативные результаты были получены после перегрева расплава выше температуры гомогенизации. Установлено, что такая термическая обработка позволяет сохранить высокие значения σ_b и δ даже при низких температурах литья.

Полученные результаты доказали полезность термической обработки расплавов как технологического средства для улучшения свойств и качества коммерческих алюминиевых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой статье мы попытались показать, что жидкие металлы являются очень сложными системами. Они могут изменять свое структурное состояние под влиянием вариации температуры или других внешних воздействий. С другой стороны, существует возможность сохранить характерные черты исходного расплава в закристаллизованных образцах в результате его охлаждения с подходящей скоростью. Это позволяет управлять структурой и свойствами закристаллизованных сплавов путем регулирования условий плавления и затвердевания. Приведенные здесь примеры свидетельствуют о высокой эффективности термической обработки исходных расплавов для улучшения структуры и свойств алюминиевых сплавов с различными типами диаграмм состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. Жидкая сталь. М.: Металлургия, 1984.
2. Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. и др., Металлические жидкости. Стали и сплавы, Екатеринбург: УрФУ, 2016.
3. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: application to aluminium alloy production, London & N.Y.: Taylor&Francis, 2001.
4. Manov V., Popel P., Brook-Levinson E. et al. Influence of the thermal treatment of melt on the properties of amorphous materials: ribbons, bulks and glass coated microwires // Mater. Sci. Eng., 2001. A304-306. P. 3–54.
5. Mitus A.C., Patashinsky A.Z. A statistical description of local structure of condensed matter // Physica A. 1988. 150. P. 383–391.
6. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка // ЖЭТФ. 1985. 89. № 1. С. 315–328.
7. Сон Л.Д., Статистические модели структуры и переходов в жидкости, Дис. ... докт. физ.-мат. н., Екатеринбург: УрФУ, 2007.
8. Mitus A.C., Patashinsky A.Z. Cluster model of melting and premelting of metals // Sov. Phys. JETP. 1981. 53. P. 798–801.
9. Mitus A.C., Patashinsky A.Z. The theory of crystal ordering // Phys. Lett. 1982. 87A. P. 179.
10. Sidorov V.E., Son L.D., Rusakov G.M., Baum B.A. The peculiarities in crystallization of iron containing 2.0 wt % of carbon // High Temp. Mater. Proc. 1995. 14. № 4. P. 263–271.
11. Русаков Г.М., Сон Л.Д., Леонтьев Л.И., Шуняев К.Ю., Структурный переход жидкость–жидкость в системе с примесью // ДАН. 2006. 411. № 4. С. 467–471.
12. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф., Свойства металлических расплавов, М.: Металлургия. 1988.
13. Sidorov V.E., Gushchin V.S., Baum B.A. Magnetic structure of iron containing oxygen // Phys. stat. sol. (a). 1984. 85. P. 497–501.

14. Клименков Е.А., Гельд П.В., Баум Б.А., Базин Ю.А. О структуре ближнего порядка в жидких железе, кобальте и никеле // Докл. АН СССР. 1977. **230**. С. 71.
15. Сон Л.Д., Сидоров В.Е. Полимеризация в стеклообразующих расплавах // Изв. Акад. наук. Сер. Физическая. 2001. **65**. № 10. С. 1402.
16. Kumar R., Sivaramakrishnan C.S. Stability of liquid Pb–Cd systems // *J. Mater. Sci.* 1969. **5**. № 4. P. 377–382.
17. Гаврилин И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66–73.
18. Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. Metastable colloidal states of liquid metallic solutions // *High. Temp. Mater. Proc.* 1995. **4**. № 4. P. 219–233.
19. Popel P.S., Sidorov V.E. Microheterogeneity of liquid metallic solutions and its influence on the structure and properties of rapidly quenched alloys // *Mater. Sci. Eng.* 1997. **A226–228**. P. 237–244.
20. Гольяков Б.П., Попель П.С., Прохоренко В.Я., Сидоров В.Е. Магнитные эффекты, свидетельствующие о метастабильной микрогетерогенности расплавов Au–Co // *Расплавы*. 1988. **2**. № 6. С. 83–86.
21. Попель П.С., Манов В.П., Манухин А.Б. Влияние состояния расплава на структуру пленок Sn–Pb после затвердевания // Докл. АН СССР. 1985. **281**. № 1. С. 107–109.
22. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Sidorov V.E. Structure and properties of some glass-forming liquid alloys // *Eur. Phys. J. B.* 2000. **14**. P. 639–648.
23. Максимов В.В., Попель П.С. Объемные характеристики сплавов системы Ni–В в области от 1100 до 2170 К // *ЖФХ*. 1990. **64**. С. 568–572.
24. Dahlborg U., Gasser J.-G., Cuello G.J., Mehraban S., Lavery N., Calvo-Dahlborg M. Temperature and time dependent structure of the molten Ni81P19 alloy by neutron diffraction // *J. Non-Cryst Solids*. 2018. **500**. P. 359–365.
25. Кузин С.Н., Попель П.С. Газовые пузырьки в расплавах и их роль в формировании пористого металла // *Наследственность в литых сплавах. Тез. Докл. 5-й научно-технической конференции*. Самара: СамГТУ. 1993. С. 116–119.
26. Матвеев В.М., Попель П.С., Чикова О.А. Влияние присадок Mg, Gd, Zn, Cd, Zr, Sc, В, Ti и Mn на термическую устойчивость микрогетерогенного состояния расплавов Al–5.4 ат. % Sn // *Расплавы*. 1995. № 2. С. 82–86.
27. Попель П.С., Никитин В.И., Бродова И.Г. и др. Влияние структурного состояния расплава на кристаллизацию силуминов // *Расплавы*. 1987. **1**. № 3. С. 31–35.
28. Попель П.С., Коржавина О.А., Бродова И.Г. и др. Вязкость и электросопротивление расплавов Al–Si и влияние их структурного состояния на строение литого металла // *Расплавы*. 1991. № 1. С. 10–17.
29. Константинова Н.Ю., Попель П.С., Ягодин Д.А. Кинематическая вязкость жидких сплавов медь–алюминий // *ТВТ*. 2009. **47**. № 3. С. 354–359.
30. Kurochkin A.R., Popel P.S., Borisenko A.V., Yagodin D.A. Divergence of temperature dependences of gamma-ray beam attenuation in the penetrated zone of Cu–Al melts at heating and subsequent cooling // *High Temperature-High Pressure*. 2015. **44**. № 4. P. 265–283.
31. Астафьев В.В., Курочкин А.Р., Яблонских Т.И. и др. Влияние гомогенизирующей термической обработки жидких сплавов алюминия с медью на структуру быстро закристаллизованных образцов // *МиТОМ*. 2017. № 8. С. 20–23.
32. Бродова И.Г., Замятин В.М., Попель П.С., Условия формирования метастабильных фаз при кристаллизации расплавов Al–Zr // *Расплавы*. 1988. **2**. № 6. С. 83–86.
33. Brodova I.G., Bashlykov L.V., Polents I.V., Chikova O.A. Influence of heat melt treatment on the structure and the properties of rapidly solidified aluminum alloys with transition metals // *Mater. Sci. Eng.* 1997. **A226–228**. P. 136–140.
34. Brodova I.G., Polents I.V., Bashlykov L.V. et al. The forming mechanism of ultradispersed phases in rapidly solidified aluminum alloys // *Nanostructured materials*. 1995. **6**. № 1–4. P. 477–479.
35. Ryltcev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // *Physica B*. 2011. № 406. P. 3625–3630.
36. Иванов И.И., Земская В.С., Кубасов В.К. и др. Плавнение, кристаллизация и формобразование в невесомости. М.: Наука, 1979.
37. Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1981.
38. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В. Особенности структурообразования при кристаллизации сплавов Al–In // *ФММ*. 1992. № 9. С. 111–115.
39. Жукова Л.А., Попель С.И. Электронно-дифракционное исследование структуры расплавов // *ЖФХ*. 1982. **56**. № 11. С. 2702.
40. Hohler J., Steeb J., Struktur von aluminium-indium Schmelzen mittels Rontgenweitwinkelbeugung // *Z. Naturforsch.* 1975. **30a**. № 6–7. P. 771–774.
41. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия, М: Металлургия, 1983.

**THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT OF INITIAL MELT
ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CRYSTALLINE INGOTS OR CASTINGS**

P. S. Popel¹, V. E. Sidorov^{1,2}, I. G. Brodova³, M. Calvo-Dahlborg⁴, U. Dahlborg⁴

¹Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia

²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

³Institute of Metal Physics named after M.N. Mikhejev, Yekaterinburg, Russia

⁴University of Rouen, Rouen, France

Modern notions about the structure of liquid metals and alloys are considered. It is shown, that several types of micro-inhomogeneity and micro-heterogeneity can exist in liquid metal solutions. Their structural state can be changed as a result of composition, prehistory, temperature or pressure variations or under the influence of other external factors. These changes can be saved while subsequent cooling down to liquidus with a suitable rate and influence the structure and properties of the hardened alloy. The main attention is drawn to the influence of temperature of liquid metal heating. It is shown the possibility to develop optimal thermal smelting modes using the results of the structure and properties of melts investigation. Such optimized heat treatment of melts is an effective way to improve the quality of aluminum-based alloys.

Keywords: micro-inhomogeneity, micro-heterogeneity, structural transformations, over-heating, aluminum alloys