

## Будова металевих розплавів і її взаємозв'язок з твердим станом

А. Г. Пригунова, доктор технічних наук

С. С. Петров\*, кандидат технічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

\*Національна металургійна академія України, Дніпропетровськ

*Розглянуто сучасні уявлення про будову металевих розплавів, її взаємозв'язок зі структурою кристалічного тіла. За даними експериментальних досліджень оцінено час існування кластерів у рідкій фазі залежно від температури і розміру кластерів. Обґрунтовано причини гістерезису властивостей, металургійної та структурної спадковості з точки зору структурних перебудов у розплаві, обумовлених процесами релаксації до рівноважного стану.*

Численні дослідження рідкого та твердого станів свідчать про їх взаємозв'язок [1 – 6]. У деяких випадках простежується складний ланцюг металургійної спадковості, пов'язаної з впливом складу, структури шихтових матеріалів, способу їх підготовки та плавлення на властивості виливків [7]. У свою чергу, особливості будови рідкого металу, обумовлені міжчастковою взаємодією, впливають на процес зародження та зростання кристалів, характер розподілу домішок і в кінцевому підсумку – на якість металопродукції [3 – 5]. На взаємозв'язку структури сплавів в рідкому та твердому станах базуються способи фізико-хімічної дії на розплав з метою удосконалення технологічних процесів одержання виливків, створення нових матеріалів з більш високим рівнем службових характеристик. У зв'язку з цим важливого значення набуває аналіз наявних концепцій про їх будову, встановлення кореляційних співвідношень з відповідним за складом кристалічним тілом.

Сучасні уявлення про будову рідких металів базуються на результатах рентгеноструктурного, електронно- і нейтроннографічного аналізів [1, 8 – 10], досліджень їх фізико-хімічних властивостей – щільності, в'язкості, поверхневого натягу, електропровідності тощо [4, 5], а також на методах машинного моделювання (молекулярно-динамічний, Монте-Карло, псевдопотенціалу [11]), що дозволяють одержувати самостійну інформацію або доповнювати дані експериментальних досліджень.

Придатність рівняння Ван-дер-Ваальса до рідини і газів, їх ізотропність, можливість безперервного переходу при окремих умовах з рідкого стану в газоподібний зумовило появу уявлень про близькість одноатомних металевих розплавів і газів [12]. Однією з таких теорій є модель жорстких сфер [13], згідно якої газ або рідина складаються з великого

числа частинок – куль, які поводяться як нестискувані тіла, що рівномірно заповнюють якийсь об'єм, що має з усіх боків непроникні стінки. Проте ця модель задовільно описує лише структуру простих розплавів.

З розвитком дифракційних методів аналізу встановлено, що рентгенограми рідини являють собою розмитий варіант рентгенограм відповідних твердих тіл з лінійними розмірами кристаліків близько  $10^{-7}$  см, розорієнтованих відносно одне до одного [1]. Проте на відміну від твердого тіла, що характеризується дальнім порядком розташування атомів, у рідині має місце лише ближній порядок, для якого деяка періодичність у розташуванні атомів притаманна лише на обмежену кількість міжатомних відстаней, що відповідає декільком координаційним сферам кристалічної ґратки. Усереднену за об'ємом та часом характеристику рідини надає функція радіального розподілу атомів (ФРРА), яка відображує їх середнє число у будь-якому сферичному шарі, що знаходиться на довільній відстані  $r$  від центра атома, прийнятого за початковий. ФРРА дозволяє встановити найбільш ймовірні міжатомні відстані та середнє число сусідів (координаційне число) навколо кожного атома.

Виявлена близькість багатьох фізичних і термодинамічних властивостей рідкого та твердого станів, серед яких незначне (не більше 10 %) збільшення об'єму, практично незмінна теплоємність більшості речовин при плавленні, проявлення рідиною пружних властивостей, а також значно менша прихована теплота плавлення порівняно з теплою випаровування [14], обумовили появу багаточисельних квазікристалічних (ґратчастих) моделей рідини. Одна з них – модель J.A. Prins або структурної дифузії [15], за основу якої прийнято «розмитий» кристал. У результаті теплового розмивання ідеальної кристалічної ґратки її вузли зміщуються один по відношенню до другого. Внаслідок цього будь-які вектори, що з'єднують сусідні атоми, виявляються паралельними та рівними один одному. Таке викривлення кристалічної ґратки приводить до порушення дальнього порядку при збереженні ближньої упорядкованості на відстані радіусу кореляції  $r_c$ . Модель зручна для математичного оброблення і була використана Я. І. Дутчаком [16] і В. П. Цветковим [17] для інтерпретації даних рентгеноструктурних досліджень широкого класу однокомпонентних розплавів і в багатьох випадках дала задовільний збіг з експериментом.

Значний внесок у розуміння структури розплавів внесла теорія G. W. Stewart [18], згідно з якою в рідині існують невеликі області з відповідним упорядкуванням молекул і атомів – сіботаксиси (в сучасних публікаціях їх найчастіше називають кластерами). Сіботаксиси (кластери) не мають чітко окреслених меж (рис. 1) і є

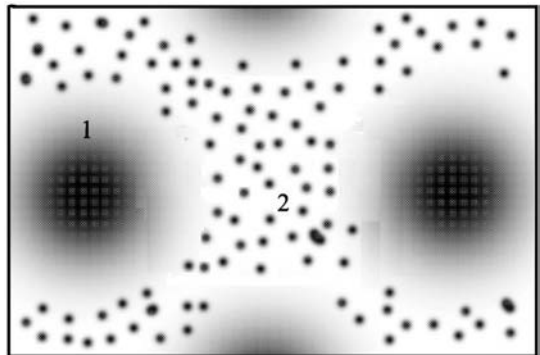


Рис.1. Схема мікронеоднорідної будови розплаву: 1 – сіботаксис (кластер), 2 – розупорядкована зона.

високодинамічними, безперервно змінюються у часі: упорядковане розміщення атомів у середині сіботаксісу повільно змінюється безладним їх розташуванням у сусідньому мікрооб'ємі, руйнуються в одному місці та виникають у другому.

Атоми на периферії одного сіботаксісу переходять до іншого. Завдяки цьому відбувається зв'язок окремих мікрообластей між собою. Сіботаксіси термодинамічно стійкі. Вони не виникають і не зникають спонтанним чином, як результат флуктуацій, що пов'язані з тепловим рухом. Сіботаксіси характеризують структуру самої рідини і не можуть бути кваліфіковані як представники іншої фази. Вони не мають фізичної поверхні розділу, при переході через яку параметри стану та властивостей змінюються стрибкоподібно. В цьому їх суттєва відмінність від мікрористала. При такому підході до будови рідини процес плавлення являє собою поділ єдиної молекули, якою є кристал, на декілька пов'язаних між собою фрагментів. При цьому внаслідок розриву окремих зв'язків між атомами відбувається посилення інших, перерозподіл електронної густини, що, в свою чергу, може приводити до зміни характеру міжатомного зв'язку.

З наближенням до температури тверднення завдяки дії міжатомних сил будова сіботаксісу (кластера) наближається до будови кристала, в якому атоми упаковано таким чином, що дальній порядок неможливий [19]. У явищах переносу, особливо в багатокомпонентній рідині, його можна розглядати як самостійну структурну одиницю. Така модель характеризує мікронеоднорідний стан навіть однокомпонентної рідини. В багатокомпонентних системах під ступенем мікронеоднорідності мається на увазі відмінності в структурі ближнього порядку окремих мікрообластей з різним типом міжатомної взаємодії. Така модель дозволила здійснювати теоретичне обчислення термодинамічних характеристик рідини та ФРРА.

В. І. Даниловим на підставі рентгеноструктурних досліджень запропоновано модель рідини, за якою молекули у переважній більшості розташовані на відстанях, близьких до найбільш ймовірних, і найчастіше їх кількість дорівнює середньому координаційному числу. Як і у твердому тілі, у розплаві можуть бути більш чи менш стійкі конфігурації атомів. Завдяки тепловим флуктуаціям у рідині руйнуються одні та виникають другі молекулярні конфігурації, вірогідність і тривалість життя яких визначаються інтенсивністю теплового руху, формулою молекул і міцністю міжмолекулярних зв'язків. При температурах, близьких до температури плавлення, в розплаві переважають конфігурації атомів з упакованням, аналогічним твердому тілу [1]. Для того, щоб охарактеризувати їх схожість використовується термін «тип упакування атомів». Останнє свідчить лише про подібність ближнього порядку атомів у мікроугрупованнях відповідній твердій фазі, а не про наявність кристалів цієї фази. В. І. Данилов наголошував, що запропонована ним модель не суперечить уявленню про сіботаксіси, якщо під останніми розуміти невеликі групи молекул з упорядкованістю, яка виникає і зникає флуктуаційним шляхом. Ці уявлення про будову розплаву отримали подальший розвиток в роботах

А. В. Романової, А. Ф. Скришевського та інших [9, 20]. Зокрема, А. В. Романовою експериментально показано [20], що при плавленні металів (алюміній, свинець, телур) тією чи іншою мірою порушується відповідність з типом упакування, характерним для вихідної кристалічної ґратки. Крім упакування типу вихідного кристала, з'являються упакування, подібні ОЦК, ОЦТ і навіть ПК-ґраткам. Співвідношення між ними залежить від природи металу та температури. На думку А. В. Романової наявність декількох типів упакування атомів не суперечить моделі випадкової щільної упаковки Д.Бернала.

У моделі Д. Бернала [21] особливістю будови розплаву є утворення навколо будь-якого зазначеного атома кола з п'яти, а не з шести атомів, як це має місце в регулярних щільноупакованих конфігураціях сфер. Перевага симетрії п'ятого порядку наперед виключає можливість появи регулярної кристалічної структури. Цю точку зору підтримують автори роботи [11].

Квазікристалічна модель Н. Egriny [22] розглядає рідину як сукупність субмікроскопічних кристалів, що знаходяться серед хаотично розташованих атомів. Допускається, що кристали не мають структуру твердого стану. Варіантом моделі Н. Egriny є квазіполікристалічна модель В.І. Архарова і І. А. Новохатського [23], згідно з якою в розплавах існують кластери і області нерегульовано розташованих атомів. Характер розташування атомів у кластерах подібний їх розташуванню в кристалічній ґратці, яка властива даному металу в твердому стані. В. І. Ладьянов [24], який послідовно розвиває модель Архарова-Новохатського, розглядає рідину як динамічний аналог полікристала з двома структурними складовими – кластерами і міжкластерною розупорядкованою зоною, що заповнює проміжки між кластерами та утворює безперервну тривимірну порожнисту мережу. У розплаві існує кластерний поліморфізм, який виникає при певній температурі і супроводжується в тій або іншій мірі стрибкоподібною зміною структурно-чутливих властивостей. Структурні складові розплаву не мають чітко вираженої поверхні розділу. З підвищенням температури рівноважне значення відносної частки кластерів зменшується, а при відповідній для кожного виду кластера температурі вони термічно вироджуються – розупорядкована зона займає весь об'єм. Аналогічні погляди на металеві розплави поділяють автори [2].

Уявлення про квазіхімічну модель неоднорідної будови металевих розплавів розвиваються в працях Б. А. Баума та його послідовників [4, 5]. На їх думку в розплаві можуть існувати кластери різного складу та будови, що обумовлено нерівноцінністю міжатомних зв'язків. Найбільш стійкі та довгоіснуючі ті з них, які утворені компонентами з сильною міжатомною взаємодією. Ця модель найбільш ефективна при аналізі складних металевих розплавів, у тому числі промислових.

Одним з варіантів кластерної моделі є модель І. В. Гавриліна [25], відповідно до якої розплави складаються з двох основних елементів – елементів речовини і елементів простору. Речовинна складова рідкого стану

– це кластери, що являють собою мікрогрупування з ближнім порядком, подібним до твердого стану. Ближній порядок у кластерах може змінюватися за типом поліморфних перетворень у кристалах. Просторова компонента являє собою нанообласті між кластерами розміром  $\leq 0,1$  нм. Нанооб'єми простору з'являються і зникають («мерехтять»), що пов'язано з віддаленням та зближенням кластерів у процесі їх теплових коливань. З відкриттям фрактальних кластерів, що мають поверхню розділу, нанооб'єми простору уявляють собою самостійну фазу з поверхнею розділу. За уявленнями І. В. Гаврилова переважаючими специфічними елементами речовини в рідких металах є фрактальні кластери і «мерехтливі» нанооб'єми простору, що несуть у собі основні ознаки рідкого стану як цілого [25].

За останні роки розвивається суспензійна модель структури розплавів П. С. Попеля [26], яка ґрунтується на можливості тривалого зберігання в рідині неоднорідностей у вигляді дисперсних частинок, які повністю не розчинилися при плавленні, а вся система в цьому випадку є гетерогенною в нанометричному масштабі. Такий мікрогетерогенний стан є термодинамічно нестійким – метастабільним. На думку В. І. Никітіна [6] ці частки є своєрідними генами структурної інформації шихтового матеріалу, а модель дозволяє пояснити існування явища стійкої спадковості. Крім того, автори моделі [26] наголошують, що при наявності домішок навколо атомів кожної з них формуються кластери (мікрогрупування), що не мають чіткої границі і являють собою елементи мікронеоднорідності розплаву. Найбільш ймовірно, в розплаві є мікронеоднорідності різної природи. Тому автори [26] розділяють поняття про мікронеоднорідну та мікрогетерогенну будову розплаву. Виходячи з цих уявлень, явище гістерезису на політермах структурно-чутливих властивостей вони описують в рамках суспензійної моделі, а стрибкоподібні зміни на політермах властивостей пов'язують зі структурними перебудовами в мікронеоднорідному розплаві.

Чимало дослідників пов'язують структуру розплаву з діаграмою стану і енергією зміщення компонентів. У роботі В. М. Глазова і А. А. Вертмана [27] на основі аналізу характеру міжмолекулярної взаємодії в простих евтектичних системах показано, що в переважній більшості випадків енергія зміщення компонентів в рідких евтектиках є позитивною. Останнє вказує на можливість утворення хімічної мікронеоднорідності в розплаві. Проте, автори [27] відзначають, що в деяких евтектичних системах енергія зміщення компонентів є негативною, що свідчить про більш сильну взаємодію різнойменних атомів, ніж однойменних. Зазвичай, одним з компонентів цих сплавів є типовий напівпровідник. О. А. Есин, І. Т. Сривалін [28] вважають, що при негативній теплоті зміщення слід чекати більшої гомогенізації і утворення угруповань типу  $A_m B_n$ .

Не дивлячись на деякі розбіжності у поглядах на структуру металевих розплавів, можна стверджувати, що вони є мікронеоднорідними. Після плавлення у більшості з них зберігаються ознаки ближнього порядку атомів, характерного для металу в твердому стані. Так, комплексні дослідження розплавів бінарної системи Al – Si свідчать [29], що вони є поліструктурними.

Зокрема, рентгеноструктурним аналізом встановлено, що ближній порядок атомів у кластерах кремнію відмінний від його кристала. Останнє характерно для металів з «рихлою» упаковкою атомів у твердій фазі (кремній, германій, вісмут), в яких при плавленні та подальшому підвищенні температури збільшуються міжатомні відстані та координаційне число. При цьому в до- і евтектичному Al – Si розплавах після перегріву їх на 50 – 100 °С вище температури ліквідусу зберігається до 30 % мікрогрупувань з упакованням атомів типу ГЦК, що притаманне твердому розчину алюмінію. Одночасно присутні мікрогрупування зі статистичним розподілом атомів алюмінію та кремнію, ближній порядок атомів у яких описується ОЦК і ПК упакованнями. У заевтектичних розплавах з'являються кластери зі стехіометрією силіциду  $Al_xSi$ , де  $x = 3 - 5$ . У до- і евтектичному рідких

сплавах вони утворюються при високих температурах перегрівання. Це підтверджує справедливність теорії О. А. Есіна та І. Т. Сриваліна [28] стосовно утворення кластерів з сильною міжчастковою взаємодією у сплавах з негативною енергією змішення компонентів у рідкому стані, що за даними термодинамічних досліджень притаманне системі Al – Si [30].

За даними різних дослідників розмір кластерів залежно від хімічного складу розплаву змінюється в межах 2 – 100 нм. Експериментально показано [29], що внаслідок теплового руху реальний розмір кластерів у розплаві не співпадає з їх середнім значенням. Має місце набір кластерів різного розміру, що залежить від складу і температури розплаву рис. 2.

Під впливом зовнішніх факторів змінюється середній розмір упорядкованих мікрообластей. З підвищенням температури вони зменшуються (рис. 3).

Вірогідно, що розмір кластера (рис. 3) впливає на час його життя. Для оцінки такої залежності припустимо, що

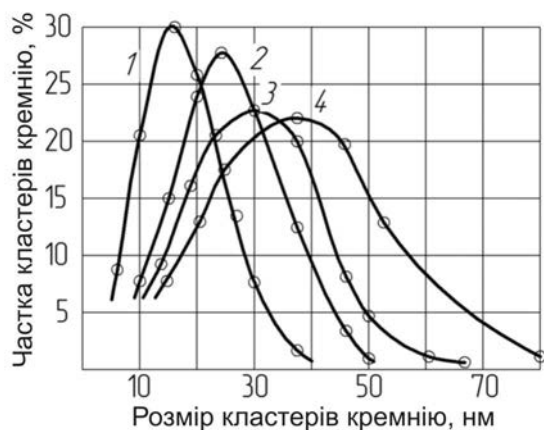


Рис. 2. Характер розподілу кластерів кремнію за розмірами в розплаві алюмінію – 6,5 % Si в залежності від температури, °С: 1 – 1050, 2 – 850, 3 – 750, 4 – 650.

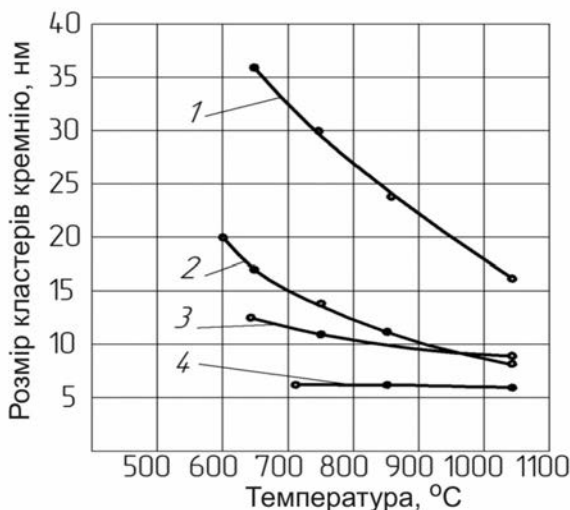


Рис. 3. Залежність розміру кластерів кремнію від температури розплаву: 1 – Al – 6,5 % Si; 2 – Al – 12,5 % Si; 3 – Al – 15,5 % Si; 4 – Al – 16,5 % Si.

кластер має сферичну форму. Під дією рушійної сили  $F$  він постійно пересувається в розплаві. При цьому сила  $F$  врівноважується зворотно спрямованою силою тертя  $F'$ . Остання дорівнює добутку коефіцієнта тертя  $B$  між кластером та середовищем на швидкість його пересування  $W$ :

$$F' = B \cdot W. \quad (1)$$

При сферичній формі кластера коефіцієнт тертя  $B$  описується формулою Дж. Стокса:

$$B = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r, \quad (2)$$

де  $\eta$  – динамічна в'язкість середи,  $r$  – радіус частинки.

Роботу, що виконує кластер проти сил тертя протягом часу свого життя ( $\tau_{жс}$ ), можна описати виразом:

$$A = F' \cdot L, \quad (3)$$

де  $L = W \cdot \tau_{жс}$  – відстань, на яку переміщується кластер.

З урахуванням виразів (1) і (2) формула (3) приймає вигляд:

$$A = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot W^2 \cdot \tau_{жс}. \quad (4)$$

На подолання сил тертя витрачається, кінетична енергія руху кластера, яку можна описати відомим виразом:

$$E = \frac{m \cdot W^2}{2}, \quad (5)$$

де  $m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho$ ,  $m$  – маса кластера,  $\rho$  – густина кластеру.

Прирівнюючи (4) і (5) і враховуючи, що  $v = \frac{\eta}{\rho}$ , одержуємо формулу:

$$\tau_{жс} = \frac{r^2}{k \cdot v}, \quad (6)$$

де  $v$  – кінематична в'язкість системи,  $k$  – коефіцієнт, що характеризує форму кластера (для сферичної форми  $k = 9$ ).

Розрахунки за формулою (6) з використанням експериментальних даних ( $r, v$ ), наведених на рис. 3 і в [29], показують (рис. 4), що при температурі 1050 °С час життя кластерів атомів кремнію в заевтектичних розплавах з 15,5 і 16,5 % Si знаходиться в межах  $10^{11} - 10^{10}$  с.

Зі зниженням температури розплаву збільшується їх розмір (рис. 3) і відповідно час життя (рис. 4). При перегріві розплаву над лінією ліквідус до 50 °С  $\tau_{жс}$  складає близько  $10^8$  с. У доевтектичному силуміні з 6,5 % Si, який характеризується значно більшими розмірами кластерів кремнію

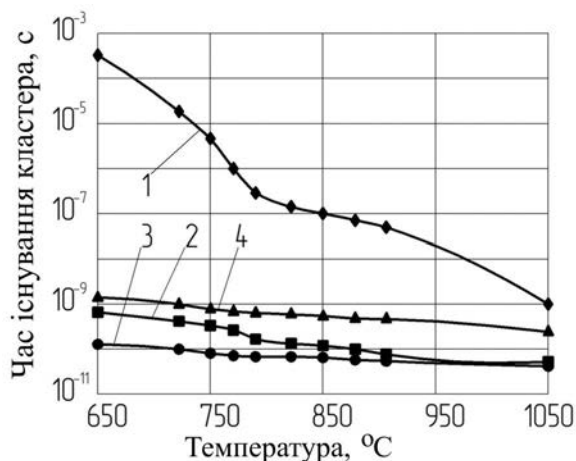


Рис. 4. Залежність часу існування кластерів кремнію ( $\tau_{ж}$ ) від температури розплаву силумінів різного складу: 1 – Al – 6,5 % Si, 2 – Al – 12,5 % Si; 3 – Al – 15,5 % Si, 4 – Al – 16,5 % Si.

значності міжатомних зв'язків, що має місце у складнолегованих сплавах, час існування угруповань з сильною взаємодією атомів більший, ніж асоціації порівняно слабо зв'язаних часток. За оціночними даними [31] час життя кластерів за типом сполук (інтерметалідів, силіцидів), складає близько  $10^{-7}$  с. Порівняно з періодом теплових коливань атомів ( $\sim 10^{-14}$  с) це досить суттєво.

Слід відзначити, що у науково-технічній літературі відсутня єдина термінологія для позначення мікрообластей з певним типом просторового упорядкування частинок у розплаві. Зокрема, застосовуються терміни: сіботаксіс, кластер, комплекс, мікроугруповання, квазікристал, мерехтливий кластер, квант структури, область локального порядку, області мікронеоднорідностей, гетерофазні флуктуації. Ймовірно, останнє словосполучення позбавлено фізичного сенсу, бо термін «гетерофазний» передбачає наявність поверхні розділу, що не припустимо по відношенню до флуктуацій в розплаві. Не поодинокі випадки, коли одним і тим же терміном характеризують зовсім різні за характером і фізичною природою сегрегації атомів і молекул. Перш за все, це відноситься до терміну «кластер», яким позначають як мікроугруповання в розплаві, що не мають поверхні розділу (за типом сіботаксісу), так і мікрочастинки, що є продуктами неповного розчинення твердої фази при плавленні, і навіть структурні елементи твердого стану. Це створює певні труднощі при аналізі результатів досліджень.

У зв'язку з різними точками зору на природу кластерів дискусійним залишається питання щодо граничної температури їх існування. У літературі її позначають як температуру гомогенізації  $T_{зом}$ , аномалій  $T_{ан}$  [5], руйнування кластерів  $T_{рм}$  [32], з якою пов'язують гістерезис, аномалії на політермах структурно-чутливих властивостей розплаву – в'язкості, щільності, електроопору тощо (рис. 5).

(рис. 3), час їх існування в розплаві на декілька порядків більший (рис. 4).

У багатокомпонентній рідині кластер – це відносно стійке утворення з більш сильними внутрішніми зв'язками в порівнянні із зовнішніми. Згідно з класичним співвідношенням Я. І. Френкеля [14]:

$$\tau_{оexp} \{ \varepsilon / kt \}, \quad (7)$$

де  $\tau_{ж}$  – період коливання атома,  $\varepsilon$  – енергія міжатомного зв'язку, при енергетичній нерівно-



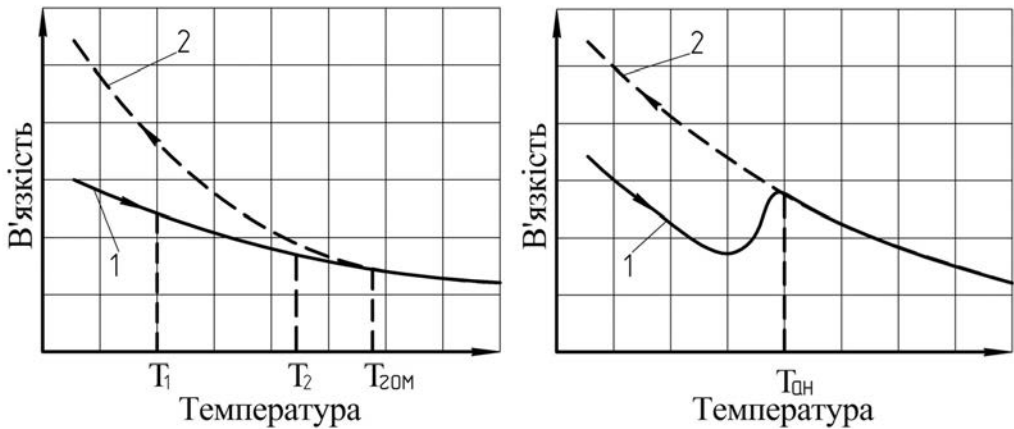


Рис. 5. Деякі види політерм в'язкості металевих розплавів, одержаних в режимі нагрівання (1) та охолодження (2) [5].

Існують різні погляди щодо процесів, які мають місце при цій температурі в розплаві. Дослідники наукової школи В. І. Архарова [23 – 24] вважають, що при температурі, яка перевищує  $T_{\text{зom}}$ , кластери повністю зникають, рідина стає структурно однорідною і складається виключно з розупорядкованої зони. Автори робіт [32, 33] дотримуються інших поглядів. Так, В. К. Григорович у монографії [33] показує, що повне розупорядкування рідини настає поблизу температури кипіння. Підтвердженням цього можуть бути експериментальні дослідження Г. М. Мартинкевича [34], який методом маспектрометрії встановив наявність міцних зв'язків між іонами в парах металу. На думку А. М. Скрецова [32] при нагріванні металевого розплаву до температури  $T_{\text{рм}}$  руйнування кластерів не відбувається. Їх розміри залишаються незмінними, але досягається рівноважна мікронеоднорідність сплаву з втратою спадкових властивостей шихти.

З точки зору Б. О. Баума і його послідовників [4, 5, 35], яка відповідає поглядам авторів статті, при температурі  $T_{\text{зom}}$  енергія теплового руху частинок у розплаві стає співмірною з енергією розриву найбільш міцних міжатомних взаємодій у нерівноважних атомних асоціаціях. Теплова рівновага руйнує їх і розплав втрачає свою спадковість [35]. Найбільш ймовірно, гістерезис властивостей, як явище, обумовлений тим, що після розплавлення всіх компонентів і виникнення однофазної, макроскопічно однорідної рідини, в ній продовжує здійснюватися перехід від різних типів ближнього порядку компонентів шихти (або неоднорідного зливка) до іншої атомної структури. Цей перехід може здійснюватися повільно (рис. 5 а) або стрибкоподібно (рис. 5 б), аналогічно тому, як це відбувається в деяких розплавах при зміні структури розплаву при нагріванні [24]. При цьому змінюється як характер міжчасткових взаємодій, так і атомної сегрегації. Крім того, будь-які зовнішні зміни, зокрема температури, супроводжуються зміною структури ближнього порядку (міжатомних відстаней, координаційних чисел, розмірів кластерів тощо). У більшості випадків мікроскопічні зміни в системі можуть здійснюватися значно повільніше,

ніж зовнішні умови. Тому нестабільні нерівноважні стани металевих розплавів виявляються досить стійкими. Останнє виявляється у відмінності значень властивостей, одержаних в режимі нагрівання та охолодження (рис. 5) Тому в рідких сплавах одного хімічного складу, при однакових умовах параметри ближнього порядку можуть суттєво відрізнитися.

Нагрівання розплаву вище  $T_{zom}$  з подальшим охолодженням і кристалізацією приводить до суттєвих змін структури і властивостей твердого металу [4, 5]. При температурі  $T < T_{zom}$  розплав деякий час, тривалість якого залежить від сил межатомної взаємодії атомів компонентів, знаходиться в нерівноважному стані, обумовленому довгостроковим збереженням упорядкованих мікрообластей, успадкованих від хімічно неоднорідних шихтових матеріалів або вихідного неоднорідного зливка.

Релаксація до термодинамічно сталого стану зі зміною ближнього порядку атомів може здійснюватися в дуже повільному кінетичному режимі, протягом 10 – 20 годин [36] і навіть набагато довше [5]. Тому рівень успадкування розплавом структурних особливостей, властивих вихідним матеріалам, залежить від ступеня завершеності процесу переходу системи до рівноважного стану, який значною мірою обумовлений такими факторами, як температура і час витримки в рідкому стані. За умови ідентичної витримки в рідкому стані після плавлення та нагрівання, ефект металургійної спадковості при охолодженні розплаву від температури  $T_1 \ll T_{zom}$  (рис. 5 а) більший, ніж при охолодженні розплаву від температури  $T_2$ . При цьому значна роль належить швидкості охолодження з рідкого стану, яка впливає на дифузійні процеси і міру збереження ближнього порядку атомів, притаманного розплаву. Очевидно, що основним фактором металургійної та структурної спадковості, кореляцій, що пов'язують структуру та властивості металів в рідкому та твердому станах є нерівноваженість розплаву перед кристалізацією, ступінь якої залежить від технологічних параметрів ведення плавки та одержання виливка. За результатами досліджень С. Є. Кондратюка [37] температура збереження мікронеоднорідного стану розплаву не є постійною величиною і залежить від ступеня нерівноважності вихідного твердого металу.

Для прискорення процесів наближення системи до рівноважного стану або зміни характеру її метастабільності використовуються методи фізико-хімічного впливу на розплав. Наприклад, механічне перемішування рідкої фази сприяє наближенню до однорідного за хімічним складом металу. В той же час, для досягнення аналогічного ефекту від витримки розплаву в рідкому стані необхідні довготривалі часові інтервали, які в багатьох випадках знаходяться за межами реальних можливостей реалізації їх в умовах промислового виробництва. При цьому електромагнітне перемішування, електричний струм, низько- та високочастотна вібрація тощо, крім підвищення однорідності розподілу хімічних елементів в рідкій фазі, змінюють її будову, приводять до іншого метастабільного стану і, відповідно, до зміни процесу кристалізації, структури та властивостей виливків. У свою чергу, ефект дії зовнішніх факторів на розплав нівелюється при

подальших термочасових витримках у рідкому стані, що обумовлено термодинамічним стимулом переходу системи до рівноважного стану при відповідних температурі та тиску. Тобто, фізична сутність будь-яких впливів на розплав виявляється виключно різноманітною та складною. Не дивлячись на різноманіття моделей мікронеоднорідної будови розплавів, по суті тою чи іншою мірою вони розвивають положення про сіботаксічний стан рідини, що є класичними.

**Висновки** Мікронеоднорідність структури рідких металів і сплавів визначається наявністю мікрообластей з різним ближнім порядком атомів. Частка мікрогрупувань (кластерів) тієї чи іншої конфігурації обумовлена хімічним складом і температурою. Термін їх існування збільшується при посиленні міжчасткової взаємодії в мікрогрупуваннях, збільшенні їх розміру, наближенні температури розплаву до температури ліквідусу.

Метали і сплави після плавлення знаходяться у нерівноважному стані, що є однією з причин явища металургійної спадковості. Міра завершеності процесу релаксації до рівноважного стану на момент кристалізації може бути різною, що відображається на якості одержаних виливків.

Нерівноважність розплаву обумовлює гістерезис його властивостей при одержанні результатів в режимі нагрівання та охолодження. Температура, що відповідає необоротній зміні будови розплаву ( $T_{zom}$ ), фіксує завершеність перехідних процесів структурної перебудови в мікрообластях (кластерах) розплаву, успадкованих від компонентів шихти або хімічно неоднорідного вихідного зливка, з утворенням структурних одиниць розплаву з відмінним ближнім порядком атомів. При нагріванні розмір кластерів, включаючи і ті, що є перехідними в процесі вирівнювання хімічного складу розплаву, безперервно зменшується, у тому числі при  $T > T_{zom}$ .

## Література

1. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. – М. : Высшая школа, 1971. – 256 с.
2. Ершов Г.С., В.А.Черняков. Строение и свойства жидких и твёрдых металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
3. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 312 с.
4. Баум Б.А. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1978. – 120 с.
5. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. Жидкая сталь. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
6. Никитин В.И. О применении генной инженерии в цветных сплавах // Цветные металлы. – 1999. – № 9. – С. 105 – 108.
7. Кондратюк С.Є. Структуроутворення, спадковість і властивості литої сталі. – Київ: Наук. думка, 2010. – 176.
8. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 190 с.

9. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. – М.: Высшая школа, 1971. – 256 с.
10. Dahlborg U., Kramer M.J., Besser M. Structure of molten Al and eutectic Al-Si alloy studied by neutron diffraction // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2013. – № 361. – P. 63 – 69 (англ).
11. Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. – М.: Наука, 1981. – 323 с.
12. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М.: Физматгиз, 1961. – 192 с.
13. Ross R.G. The hard-sphere model for a liquid metal A comparison with experiment // *Phil. Mag.* – 1970. – 22. – № 177. – P. 573 – 582.
14. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Ленинград: Наука, 1975. – 592 с.
15. Prins J.A. Theoretical Diffraction Patterns Corresponding to Simple Types of Molecular Arrangement in Liquids // *Physica*. – 1936. – 3. – P. 147 – 153.
16. Дутчак Я.И. О структуре и свойствах жидкого висмута и свинца // *Укр. физ. журнал*. – 1960. – 5, № 1. – С. 94 – 97.
17. Цветков В.П. О структуре жидких металлов // *Изв. вузов. Физика*. – 1960. – № 1. – С. 145 – 148.
18. Stewart G.W. X-ray diffraction in water the nature of molecular association // *Phys. Rev.* – 1931. – 37, № 1. – P. 9 – 21.
19. Benz C.A., Stewart G.W. The Cybotactic condition of Isopents in the Region of the Critical Point // *Phys. Rev.* – 1934. – № 46. – P. 703 – 708.
20. Романова А.В. Особенности структуры ближнего порядка металлических расплавов и связь их с кристаллической структурой. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Киев: Институт металлофизики АН УССР, 1978. – 46 с.
21. Bernal J.D. The structure of liquids // *Proc. Roy. Soc.* – 1964 [A]. – 280. – P. 299 – 322.
22. Egriny H., Marchi R.P. // *J. Chem. Education*. – 1963. – 40. – P. 12 – 15.
23. Архаров В.И., Новохатский И.А. О внутренней адсорбции в расплавах // *ДАН СССР*. – 1969. – 185, № 5. – С. 1069 – 1071.
24. Ладьянов В.И. Структурные превращения в металлических расплавах и их проявление при затвердевании и кристаллизации быстрозакаленных сплавов. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Челябинск, 2004. – 44 с.
25. Гаврилин И.В. Общие принципы строения жидких и твердых материалов, плавления и кристаллизации // *Металлургия машиностроения*. – 2002. – № 4 (7). – С. 10 – 16.
26. Сон Л.Д., Попель П.С., Сидоров В.Е. Структура жидких металлов и сплавов и возможности ее регулирования для повышения качества отливок // *Литейщик России*. – 2002. – № 2. – С. 14 – 16.
27. Глазов В.М., Вертман А.А. Особенности строения жидких эвтектик и характер диаграмм вязкость-состав в системах эвтектического типа // *Строение и свойства жидких металлов*. – М.: АН СССР, 1960. – С. 124 – 137.
28. Есин О.А., Срывагин И.Т. Термодинамические свойства металлических сплавов и диаграммы состояния // *Изв. АН СССР. ОТН. Metallurgy and fuel*. – 1960. – № 6. – С. 116 – 118.
29. Пригунова А.Г. Теория и технологии получения высококачественных силуминов физико-химическими воздействиями на расплавы. Дис. ... докт. техн. наук. – Днепропетровск: НМАУ, 1999. – 310 с.
30. Schaefer S.C. Thermodynamics of the Al-Si system // *Rept. Invest. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter.* – 1977. – № 7895. – 15 p.

31. Styles G.A. Influens of short-range atomic on nuclear magnetic resonance in liquid alloys. // *Advances Phys.* – 1967. – 16, N 62. – P. 21 – 25.
32. Скребцов А.М. Температура разрушения кластеров металлического расплава академика В.И. Архарова или только потеря наследственных свойств шихты. Эффект А.М. Скребцова // *Процессы литья.* – 2008. – № 5. – С. 9 – 15.
33. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. – М.: Наука, 1966. – 288 с.
34. Мартынкевич Г.М. Масс-спектры и структуры паров металла // *Изв. АН СССР. Металлургия и топливо.* – 1960. – № 6. – С. 145 – 147.
35. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов // *Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов.* – М.: Академкнига, 2002. – С. 214 – 228.
36. Слуховский О.И., Лашко А.С., Романова А.В. Структурные изменения жидкого железа // *УФЖ.* – 1975. – 20, № 12. – С. 68 – 73.
37. Кондратюк С.Є., Стоянова О.М., Щерецький О.А. Структуроутворення і температура рівноважності розплаву при переплавах сталі Р6М5Л // *МОН.* – 2012. – № 2. – С. 3 – 10.

Одержано 19.04.16

**А. Г. Прыгунова, С. С. Петров**

### **Строение металлических расплавов и его взаимосвязь с твердым состоянием**

#### **Резюме**

Рассмотрены современные представления о строении металлических расплавов, их взаимосвязь со структурой кристаллического тела. По данным экспериментальных исследований оценено время существования кластеров в жидкой фазе в зависимости от температуры и размера кластеров. Обоснованы причины гистерезиса свойств, металлургической и структурной наследственности с точки зрения структурных перестроек в расплаве, обусловленных переходными процессами релаксации к равновесному состоянию.

**A. G. Prigunova, S. S. Petrov**

### **Structure of metallic melts and its relation with the solid state**

#### **Summary**

Modern ideas about the structure of metallic melts, with the structure of crystalline body are considered. From the experimental data time of existence of clusters in a liquid phase depending on a temperature and size of clusters. Reasonably reason of hysteresis of properties, metallurgical and structural heredity from the point of view of the structural rearrangements in metallic melts, caused by the transients relaxation to the equilibrium state.