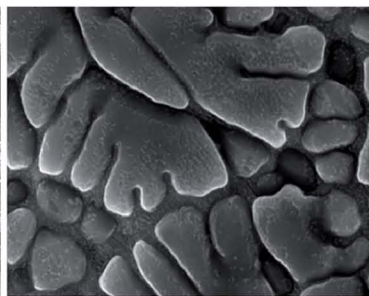
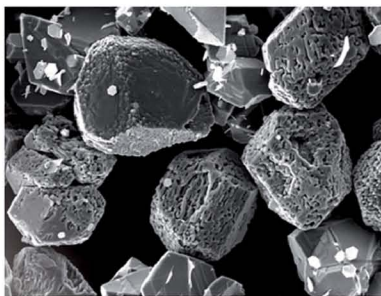
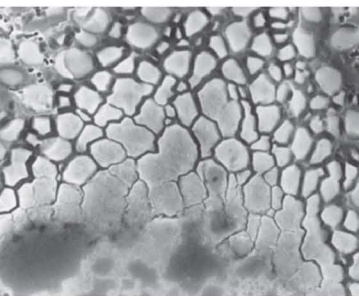




А. М. Кузей

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ



Кузей, А. М. Структурно-фазовые превращения в быстроокаленных алюминиевых сплавах / А. М. Кузей. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 399 с. – ISBN 978-985-08-1324-4.

Изложены представления о структурно-фазовых превращениях, протекающих в алюминиевых сплавах, полученных диспергированием расплавов и суспензий при различных видах термообработки. Рассмотрены механизмы формирования метастабильных фаз в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава. Описаны механизмы кристаллизации расплавов алюминия в крайне неравновесных условиях, основанные на представлениях о структурной неоднородности расплавов. Процессы зародышеобразования рассмотрены как межкластерные взаимодействия, а кристаллизация расплава в крайне неравновесных условиях – как многостадийный процесс, включающий стадию структурно-фазовых превращений в расплаве.

Предназначено для научных и инженерно-технических работников в области материаловедения, рекомендуется для преподавателей и аспирантов технических вузов.

Табл. 19. Ил. 178. Библиогр.: 310 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

академик С. А. Астапчик,
доктор технических наук, профессор Ф. Г. Ловшенко

ISBN 978-985-08-1324-4

© Кузей А. М., 2011

© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фазовые превращения, протекающие при переходе металла из кристаллического в жидкое состояние и обратно, из жидкого состояния в кристаллическое (твердое), являются основой множества технологических процессов (плавления, литья, пайки, сварки, нанесения покрытий и т. д.). В зависимости от условий, в которых проходит превращение расплав→кристалл, формируется поликристаллическая либо монокристаллическая структура слитка. Большинство конструкционных материалов, прежде всего металлов, используются в поликристаллическом состоянии. Основные элементы структуры поликристалла (размеры и взаимное расположение частиц фаз, зерен, границ зерен, составов фаз), определяющие его физико-химические, эксплуатационные характеристики, формируются при фазовом превращении расплав→кристалл.

В настоящее время накоплены обширные экспериментальные данные, указывающие на то, что многокомпонентные расплавы на наномасштабном уровне неоднородны по химическому составу и имеют гетерогенное строение. Структура металла изменяется не только при фазовом превращении поликристалл→расплав, но и далее при нагреве и выдержке расплава. Установленные на практике корреляции между физико-химическими характеристиками сплавов и температурно-временными режимами получения расплавов показывают, что строение расплава определяет микромеханизмы кристаллизации и структуру слитка. Структурные элементы расплава – кластеры и межкластер-

ная среда являются предшественниками центров кристаллизации. В крайне неравновесных условиях кристаллизации, при сверхбыстром охлаждении расплава структура, фазовый состав слитка будут определяться характером взаимодействия между структурными элементами расплава. Эта область в теории конденсированного состояния малоизучена. В предлагаемой монографии представлены данные о структуре ряда быстроохлажденных сплавов алюминия. На основе представлений о структурной неоднородности расплавов описаны механизмы кристаллизации в крайне неравновесных условиях. Фазовое превращение расплав→кристалл рассмотрено как структурно-фазовое превращение неоднородный расплав→кристалл.

Автор считает своим долгом выразить глубокую признательность сотрудникам ФТИ НАН Беларуси Ю. В. Лысковой, А. С. Гнездилову, многолетняя работа с которыми позволила получить представленные результаты, а также С. А. Астапчику, благодаря советам и настойчивости которого была написана предлагаемая вашему вниманию работа.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫЙ МЕТАЛЛ–РАСПЛАВ

1.1. Основные закономерности межфазового взаимодействия в системе расплав → кристалл

Физико-химические процессы, протекающие на межфазовой границе твердый металл–расплав, определяют технологические параметры процессов литья, легирования расплавов твердыми присадками, спекания с участием жидкой фазы, изготовления композиционных материалов. Эти процессы мало изучены, законченная теория твердожидкого взаимодействия полностью не разработана. Одной из причин этого являются многообразие и сложность процессов, описывающих физико-химические явления в системе твердый металл–расплав (смачивание, растекание, растворение, фазообразование, диффузия, кристаллизация), которые сопровождаются тепловыми эффектами, часто протекают одновременно, усложняя картину твердожидкого взаимодействия. Наиболее существенными процессами при литье, определяющими его параметры и свойства материалов, являются кристаллизация расплава и процессы межфазового взаимодействия в твердой фазе.

Основой существующих теорий кристаллизации являются следующие постулаты Гиббса. 1. Форма кристалла отвечает минимуму его свободной энергии при постоянном объеме. 2. Образование кристалла происходит скачком [1]. Образование в расплаве кристалла (зародыша кристаллизации) означает смещение равновесия в системе и протекание в ней фазового превращения 1-го рода. Для изолированной гомогенной системы условиями термодинамической устойчивости являются:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) > 0;$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_P = \frac{T}{C_p} > 0,$$

где P , V , T , C_p – давление, объем, температура и изобарная теплоемкость системы.

Эти условия справедливы для систем, в которых переход в иное состояние равновесия осуществляется либо обратимо, либо путем бесконечно малых изменений термодинамических параметров. Для систем, в частности металлических расплавов, содержащих динамические кластерные группировки, фрагменты фаз, эти условия не соблюдаются [2].

При небольших отклонениях от равновесного состояния в системе протекают процессы, приводящие к образованию стабильных, равновесных фаз. Неравновесные (метастабильные) фазы возникают в случае значительных отклонений системы от равновесного состояния. Устойчивость фаз определяется значениями химических потенциалов: стабильной фазе отвечает большая величина химического потенциала, метастабильной фазе – меньшее значение химического потенциала. Метастабильная фаза будет устойчива к малым изменениям термодинамических потенциалов системы [2]. Стабильная фаза в этих условиях будет образовываться путем зарождения и роста зародышей в метастабильной фазе. Такое метастабильное состояние в условиях, близких к равновесным, может быть описано в рамках положений равновесной термодинамики, т. е. это метастабильное состояние может монотонно, небольшими изменениями термодинамического потенциала перейти в равновесное состояние. Считается, что подобным образом система из стабильного состояния может быть переведена в метастабильное состояние, путем небольших монотонных изменений термодинамических параметров [2]. В этом случае отклонение химического потенциала от равновесного значения будет определяться разностью химических потенциалов равновесной и метастабильной фаз. Для фазового равновесия твердая фаза $\rightleftharpoons$ жидкость (расплав)

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_S,$$

где μ_L , μ_S – химические потенциалы равновесной и метастабильных фаз.

При небольших отклонениях от точки фазового равновесия расплав–кристалл $\Delta\mu = (S_L - S_S) \Delta T - (V_L - V_S) [1, 2, 3]$, где S , V – удельные значения энтропии и объема жидкой и твердой фаз.

Образование новой фазы в метастабильной жидкости (расплаве) связано с преодолением энергетического барьера, соответствующего энергии образования зародыша критического размера. Появление в метастабильной жидкости зародыша критического размера определяет начало фазового превращения в системе.

Образование метастабильных фаз в макроскопической системе предшествует образованию наиболее стабильной фазы (правило ступеней Оствальда) [4, 5]. Действие этого правила при небольших отклонениях системы от состояния равновесия является скорее частным случаем [4, 6]. Однако если существует возможность перевода системы из состояния равновесия в неравновесное, монотонными, небольшими изменениями термодинамических параметров, то в этом случае правило ступеней Оствальда будет действовать. Одновременно с правилом ступеней Оствальда будет действовать и принцип Ле-Шателье (Ле-Шателье–Брауна [1, 5]). Если правило ступеней Оствальда в общем виде не существует, то принцип Ле-Шателье термодинамически обоснован и в общем виде доказан Гиббсом [1, 5]. Выводы для гомогенных систем могут быть распространены и на гетерогенные системы [5]. Если правило ступеней Оствальда применимо для крайне неравновесных систем, то принцип Ле-Шателье действует и термодинамически обоснован для обратимых процессов в системах, близких к равновесным. В однокомпонентных системах и при небольших переохлаждениях, меньших, чем приблизительно половина критической температуры, в первую очередь образуются термодинамически более устойчивые фазы, лишь при больших переохлаждениях возможно появление в первую очередь метастабильных промежуточных фаз [4, 7].

В многокомпонентных системах условия образования метастабильных фаз существенно изменяются из-за флуктуаций концентраций компонентов [2, 4, 6]. Образование в переохлажденном расплаве зародыша новой фазы, отличного по составу от состава расплава из-за флуктуационных возмущений, приведет к изменению среднего состава расплава и образованию метастабильной фазы. Если составы стабильной и метастабильной фаз различны, и состав стабильной фазы больше отличается от состава исходной фазы, чем состав метастабильной фазы, то в этом случае благодаря флуктуациям концентраций исходной фазы могут быть созданы условия для образования зародышей метастабильных фаз [2–4]. Образующиеся зародыши могут флуктуационным путем снова перейти в расплав (нестабильные зародыши), существовать некоторое время (критические зародыши) и продолжать рост (стабильные зародыши – центры кристаллизации).

В теории гомогенной нуклеации предполагается, что зародыши новой фазы возникают и растут в результате гетерофазных флуктуаций [8–10]. Работа образования критического зародыша в переохлажденном расплаве может быть оценена из выражений [9]

$$W = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{SL} V_s^2}{(\Delta\mu_{SL})^2}, \quad (1)$$

где σ_{SL} – поверхностное натяжение на границе кристалл–расплав.

Величина свободной энергии Гиббса, которую необходимо преодолеть системе за счет тепловых флуктуаций: $\sigma = \frac{W}{RT}$, где R – постоянная Больцмана.

Скорость нуклеации (среднее число зародышей кристаллизации, образующихся в единице объема за единицу времени) может быть представлена в виде:

$$U = N B I^{(-G)},$$

где N – число атомов в единице объема расплава; B – кинетический фактор, определяющий среднюю скорость перехода зародышей через кинетический барьер [10–12].

Образующиеся зародыши новой фазы имеют такую же температуру, что и расплав [8, 13, 14]. Это допущение выполняется только в отдельных случаях [11, 12]. Образование стабильного зародыша кристаллизации (центра кристаллизации) означает начало протекания фазового превращения в системе расплав $\rightarrow$ кристалл. Этот процесс протекает при постоянном давлении и температуре, сопровождается изменением объема и энтропии. По обе стороны линий плавления расположены метастабильные состояния: переохлажденная жидкость и перегретый кристалл (рис. 1.1).

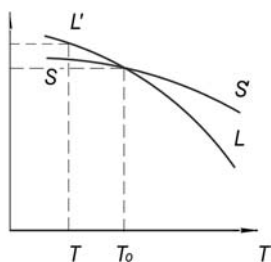


Рис. 1.1. Поведение химического потенциала кристаллической ($S-S'$) и жидкой фаз ($L-L'$) вблизи температуры фазового перехода T_0 ($p = \text{const}$) [3]

Классическая теория нуклеации оперирует средней концентрацией зародышей новой фазы с определенным числом атомов. Соответственно, имеют смысл средних значений и предсказания теории для числа зародышей новой фазы. В стационарных условиях статистика образования зародышей новой фазы данного размера, образующихся в единице объема жидкой фазы за единицу времени, описывается уравнением Пуассона [15]. Однако если образование зародышей изменяет условия дальнейшего зародышеобразования (состав жидкой фазы, размеры зародышей и т. д.), то предсказания теории теряют смысл.

Условия равновесия и стабильности для изолированной системы (1) справедливы при отсутствии в жидкой фазе фрагментов кристаллических решеток, фаз кластерных группировок.

Образование зародышей, а затем и центров кристаллизации переводит систему из гомогенного в гетерогенное состояние и к началу процесса спонтанной кристаллизации. Однако факт существования переохлажденных металлических расплавов указывает на то, что зародыши кристаллизации должны быть малы (~ 1 нм), в этом случае теряется их кристаллический характер, и само понятие поверхностной энергии, в основе скорее макроскопическое понятие, становится неопределенным [10].

Способность металлических расплавов существовать при температурах, меньших, чем температура плавления металла (в переохлажденном состоянии), рассматривается как свидетельство отсутствия гомогенного зародышеобразования и спонтанной кристаллизации [10]. Однако обычные, зеренные, дендритные формы роста металлических кристаллов показывают кристаллографически слабую упорядоченность, характерную для металлов. Незначительное различие в упорядоченности между расплавом и кристаллом указывает на высокую способность расплавов при небольших переохлаждениях образовывать комплексы и полуупорядоченные скопления – кластеры [11, 16]. Рост металлических кристаллов происходит уже при небольших переохлаждениях и протекает с большой скоростью.

1.1.1. Рост кристаллов

Кристаллизация расплава металлов протекает при незначительных переохлаждениях на границе раздела фаз. Для описания процессов, протекающих при малых переохлаждениях, т. е. при небольших отклонениях от состояния равновесия, возможно применение положений равновесной термодинамики. Согласно существующим представлениям, рост кристаллов может осуществляться тремя различными механизмами: путем образования двумерных зародышей и их разрастания; дислокационным механизмом, т. е. присоединением атомов (частиц) к ступеням, образованным выходами винтовых дислокаций; путем присоединения частиц к поверхности раздела (групповой механизм). В этом случае в отличие от остальных механизмов, где происходит послойный рост, фронт кристаллизации движется однородно, нормально к самому себе. Каждый механизм имеет присущую ему функциональную зависимость скорости роста (V) от переохлаждения (ΔT) на границе раздела фаз. В случае роста кристаллов по механизму двумерного зарождения эта зависимость имеет вид: $V = K_1 l \frac{K_2}{T \Delta T}$; при росте кристаллов по дислокационному механизму $V = K_3 (\Delta T)^2$; в случае роста по нормальному механизму $V = K_4 \Delta T$, где K_1, K_2, K_3, K_4 – константы [19].

Последняя зависимость качественно отличается от соотношений, описывающих зародышевый, спиральный и групповой механизмы роста. Этот механизм роста реализуется при меньших переохлаждениях расплава, чем послойные механизмы [8, 9, 17–19]. Реализация того или иного механизма кристаллизации определяется структурой поверхности раздела расплав–кристалл. Механизм двумерного роста характерен для атомарно-гладких, низкоиндексных поверхностей раздела. Дислокационный – для поверхностей, содержащих ступени, образованные выходами винтовых дислокаций, а нормальный – для шероховатых поверхностей [10–12]. Однако существует иной подход к процессу кристаллизации при небольших переохлаждениях [9, 18]. Предполагается, что граница раздела расплав–кристалл «диффузна», т. е. существует постепенный переход от свойств одной фазы (расплав) к другой (кристалл). Толщина переходного слоя может изменяться от одного до нескольких параметров кристаллической решетки. При таком допущении механизмы послойного роста и дислокационный должны протекать при малых переохлаждениях, а кристаллизация по нормальному механизму должна протекать при больших переохлаждениях [9]. Существование неупорядоченного переходного слоя на поверхности растущего кристалла, размеры которого на порядок превышают величину элементарных кристаллических решеток, установлено экспериментально [19, 20]. Рост кристалла имеет объемный, неповерхностный характер, грани оказывают «кристаллизационное давление» на окружающий расплав [10–12]. Кристаллизационное давление растущей грани кристалла на препятствия может быть оценено из выражений:

при кристаллизации из расплава

$$P = \Delta T Q / T_0 v;$$

при кристаллизации из раствора

$$P = K T \ln C / C_n v^{-1},$$

где Q – молярная теплота кристаллизации из расплава; v – молярный объем кристалла; K – константа Больцмана; T – темпе-

ратура кристаллизации; C – концентрация компонента в расплаве; C_n – конечная концентрация компонента в расплаве [10–12].

По нормальному механизму роста, почти не переходящему в рост по слоевому механизму, растут кристаллы металлоидов и металлов из расплавов [16, 20]. Критерием, определяющим рост кристалла по слоевому или нормальному механизму, является значение энтропии плавления.

Для металлов и металлоидов $S_{\text{пл}} = (L_o / RT) \sim 1,2$, где S – энтропия плавления; L_o – теплота плавления; RT – кинетическая энергия атома при температуре плавления [2, 13].

Рост кристаллов алюминия может протекать как по нормальному механизму, так и по механизму послыйного роста. В [9, 21, 22] отмечено ограничение фронта кристаллизации кристалла алюминия и анизотропия скоростей роста.

1.1.2. Межфазовое взаимодействие в системе твердый металл → расплав

В ряду наиболее важных в практическом отношении систем растворение и фазообразование достаточно хорошо изучены. Согласно существующим представлениям, основанным на анализе опытных данных, растворение твердых металлов в жидких происходит в два этапа: на первом разрушается кристаллическая решетка, и атомы твердого металла переходят в расплав, на втором атомы растворенного металла перемещаются в объем расплава [23–27]. Влияние микроструктуры твердого металла на скорость растворения возможно только в случае, если скорость процесса лимитируется скоростью первого этапа (кинетическая стадия растворения). Из-за разных скоростей растворения кристалла в различных кристаллографических направлениях фронт растворения поликристаллического металла искривляется. Наиболее заметное искривление формы фронта растворения поверхности металла связано с преимущественным растворением по границам зерен. Это обусловлено тем, что атомы по границам зерен обладают большей энергией, чем в центре зерна. Если различия в скоростях растворения по границам зерен

и центра зерна невелики, то на поверхности металла выявляется микроструктура, аналогичная, как и при химическом травлении [28]. В других случаях, если межкристаллитное растворение протекает более интенсивно, расплав проникает в глубину поликристалла по межкристаллитным границам, разъединяя зерна поликристалла, и растворяющийся металл распадается на отдельные зерна или конгломераты задолго до полного растворения [27]. Экспериментально установлено, что растворение большинства твердых металлов в жидких протекает в диффузионном режиме (т. е. скорость процесса лимитируется вторым этапом), хотя имеется ряд систем, в которых растворение идет в кинетическом режиме [23, 26].

При растворении в диффузионном режиме на поверхности твердого металла возникает диффузионный пограничный слой (ДПС), в котором концентрация растворенного металла возрастает от значения C_0 в объеме расплава до концентрации насыщенного раствора на межфазной границе [25]. Скорость растворения в диффузионном режиме обычно определяется тремя параметрами: коэффициентом диффузии D , растворимостью C_H и толщиной диффузионного пограничного слоя σ . Значения D и σ слабо зависят от индивидуальных свойств расплавов ($D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $\sigma = 10^{-3} \text{ м}$), поэтому скорость растворения в диффузионном режиме определяется в основном C_H . Контролируемое диффузией растворение описывается (с использованием понятий D , C_H , σ и т. д.) уравнением макроскопической физики. В рамках этой теории начальные условия должны быть совместимы с характеристиками макроскопической физики, задаваемыми в масштабе «крупнозернистого» огрубления [27, 28]. В то же время в начальный период времени, меньший, чем временной интервал макроскопической физики, процесс растворения также идет (период индукции), но описать его можно только в рамках микроскопической теории. Начальные условия могут быть заданы лишь после того, как число «растворенных» атомов станет достаточно велико, чтобы можно было ввести макроскопические понятия объемной концентрации [27, 29].

В связи с тем что растворение протекает интенсивнее диффузии в твердом состоянии, скорость перемещения границ раз-

дела фаз превышает скорость диффузии атомов расплава в решетку. По мере увеличения концентрации растворенного металла в расплаве скорость растворения снижается, и приходится принимать во внимание и диффузию атомов расплава в твердый металл [25, 29]. Поэтому для того, чтобы избежать образования интерметаллидной прослойки, требуется создавать условия для увеличения скорости растворения. В этом случае возможно снижение толщины интерметаллидной прослойки на межфазовой границе [29–31]. Однако имеется ряд систем, например $Al_{ж}-Fe$, $Al_{ж}-Zr$, в которых диффузия расплава в твердую фазу начинается при концентрациях, значительно меньших предельной в условиях интенсивного растворения [30, 31].

В работе [32] было высказано предположение, что при контакте двух металлов между ними вне зависимости от взаимной растворимости на межфазной границе может происходить образование интерметаллидных соединений.

По мнению авторов [31], в системе твердый металл–расплав не исключена возможность взаимодействия, приводящего к образованию зародышей новой фазы на границе раздела на кинетической стадии процесса. Однако рост новой фазы в пограничной области зависит от многих факторов, в первую очередь от скорости растворения фазы в расплаве и скорости ее роста. Если существуют условия для заметного роста фазы, то далее будет происходить взаимная диффузия между этой фазой и твердым металлом с образованием в диффузионной зоне других промежуточных фаз, допускаемых диаграммой состояний. Если условий для такого роста нет, то на границе устанавливается динамически равновесное распределение зародышей новой фазы. При последующем охлаждении эти зародыши будут играть роль центров кристаллизации второй фазы. В результате наряду с «островными» включениями образуется пограничный слой из фазы, находящейся по диаграмме состояний в равновесии с жидким раствором. Однако в большинстве случаев образование новой фазы на межфазной границе растворяющегося твердого металла происходит не сразу в момент контакта твердого металла с расплавом, а спустя некоторый промежуток времени τ , услов-

но называемый инкубационным периодом (периодом индукции). Когда через время τ поток растворяемого металла на границе раздела снижается до некоторого критического значения, становится возможным протекание химической реакции между контактирующими фазами с образованием интерметаллидной фазы, допустимой диаграммой состояний системы [31].

В отличие от общепринятых представлений о механизме растворения твердых металлов в жидких [23–31] в работе [32] сделан вывод о том, что растворение любого твердого металла в жидком можно рассматривать как процесс диффузии атомов растворителя из жидкой фазы в твердую до образования в приграничном слое твердых растворов в концентрациях, позволяющих им переходить в жидкость путем плавления. Однако подобный механизм растворения для таких важных в практическом отношении систем, как Al–Fe, Al_ж–Ni, Al_ж–Co, Al_ж–W, Al_ж–Mo, Al_ж–Cr, не реален уже из-за того, что понижение температуры плавления металла при диффузии в него алюминия и образования твердых растворов невелико [25, 33].

Переход из твердого состояния в жидкое является фазовым переходом первого рода и сопровождается тепловым эффектом. Первый этап растворения (разрушение кристаллической решетки) должен сопровождаться эндоэффектом, а второй (образование жидкометаллического раствора для расплавов алюминия с переходными металлами) – выделением значительного количества тепла [33–36]. Из-за большой теплопроводности в металлических системах как в твердом, так и в жидком состоянии процесс растворения в рамках общепринятой схемы рассматривается как изотермический, и кинетика растворения в жидком алюминии важных в практическом отношении металлов исследована без учета влияния тепловыделения [29–31, 34, 35]. Тем не менее в ряде случаев при растворении твердых переходных металлов в жидком алюминии были отмечены повышение температуры на межфазовой границе и локальный разогрев расплава [36–38].

Таким образом, процессы взаимодействия, протекающие на межфазовой границе твердый металл–расплав, до сих пор пол-

ностью не изучены и теория твердожидкого взаимодействия не разработана (особенно это относится к начальному периоду контакта твердого металла с расплавом).

1.2. Структура эвтектических расплавов

Особенностями эвтектических сплавов являются характерные структуры (в форме стержней, пластин, глобул) и температуры плавления, более низкие, чем температуры плавления компонентов. Существующие диаграммы состояний эвтектических систем указывают на присутствие в расплавах выше температур линий ликвидуса, гомогенного раствора, однако температурные зависимости таких структурно-чувствительных свойств расплава, как вязкость, плотность, электропроводность, свидетельствуют о сложном строении расплавов [39–41].

В настоящее время накоплен весьма обширный объем экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что расплавы эвтектик неоднородны по химическому составу [39–47]. В ряде ранних работ по исследованию процессов образования жидкой фазы при контактном плавлении предполагалось, что образованию расплава предшествует диффузия, в результате которой образуются устойчивые зародыши фазы с составом, отвечающим эвтектическому [32, 39]. Данные исследований структурно-чувствительных свойств расплавов эвтектик (электропроводности, вязкости, плотности и т. д.) показывают на расхождения значений свойств, полученных при нагреве и охлаждении. Существование гистерезиса этих свойств расплавов эвтектик свидетельствует о необратимых изменениях структуры расплавов. Качественно структуру эвтектических расплавов описал Я. И. Френкель; при температурах, больших температуры плавления, расплав расслаивается. Этот процесс можно рассматривать как фазовый переход второго рода [13].

В расплавах эвтектик существуют микронеоднородности, обогащенные одним из компонентов, или, как их представляют, области неполного смешения компонентов, наследующие структуры исходного сплава. Размеры таких областей составляют

1–10 нм, что позволяет отнести расплавы эвтектик к коллоидным системам [40–48]. Эти неоднородности либо возникают при смешении (растворении) компонентов, либо наследуются от исходной структуры эвтектического сплава [43–54]. Температурные интервалы, в которых существуют структурно-неоднородные расплавы эвтектик, достигают десятки и сотни градусов [46–48]. Разрушение неоднородной структуры расплава происходит постепенно. Поэтому в начальный период твердожидкого взаимодействия, меньший, чем временной интервал макроскопического периода взаимодействия, подобные микрогруппировки можно рассматривать как зародыши новой фазы на границе раздела расплав–твёрдая фаза. Гистерезис полиTERM вязкости при нагреве и охлаждении расплавов системы алюминий–переходный металл фиксировался неоднократно, однако корреляции данных различных исследований нет [49, 50]. Расхождение данных о кинематической вязкости расплавов объясняется различиями в методиках определения вязкости и обработки результатов (устранение тренда), а также чистотой исходных материалов [50]. Ветвление полиTERM вязкости в расплавах Al–Cu отмечено только в расплаве, состав которого (17 ат.% Cu) близок к эвтектическому. Начало высокотемпературного совпадающего участка полиTERM кинематической вязкости нагрева и охлаждения отвечает температуре 1125 К, что свидетельствует о необратимых изменениях структуры металлического раствора [50]. Разрушение исходной (низкотемпературной) структуры расплава показывает на возможность изменять структуру сплава варьированием скорости его охлаждения. Принято считать, что величина переохлаждения расплава зависит от присутствия в нем примесей, которыми могут являться и структурные неоднородности расплава [51, 52].

Сверхбыстрое ($\sim 10^5$ К/с) охлаждение пленки расплава эвтектического состава приводит к образованию тонкодифференцированной эвтектики Al + CuAl₂, на фоне которой расположены более крупные частицы метастабильных фаз, отличных от фазы CuAl₂ [42, 53, 54].

Размеры структурных элементов эвтектики, присутствие в ней частиц фаз, не являющихся структурными элементами эв-

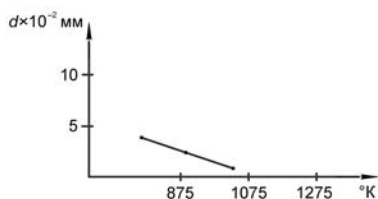


Рис. 1.2. Температурная зависимость наиболее вероятных диаметров частиц Cu + Al в эвтектическом расплаве [42]

тектики, указывают на структурную неоднородность расплава. Размеры структурных неоднородностей зависят от температуры расплава (рис. 1.2). Степень микрогетерогенности расплава количественно характеризуют средний радиус комплекса, среднеквадратическое отклонение среднего радиуса, количество комплексов в единице объема

[42]. Структура алюминиево-медного расплава эвтектического состава может быть описана как система, состоящая из разупорядоченной матрицы, в которой расположены статистически устойчивые долгоживущие гетерофазные комплексы с упорядоченным расположением атомов [42]. Такой тип структуры [42] образуется при сверхбыстром охлаждении расплава с температурой 1175 К, т. е. согласно [52] из области существования гомогенного расплава [42, 50, 52].

Зависимость морфологических типов структуры эвтектических сплавов от условий кристаллизации, в первую очередь от скорости охлаждения, указывает на взаимосвязь структуры расплава со структурой сплава. Увеличение скорости охлаждения расплава эвтектики Al–33 мас.% Cu с 10^4 К/с до 10^5 К/с сопровождается изменением колониальной структуры с правильным расположением структурных элементов в сферолитную, неупорядоченную структуру. Этот морфологический тип структуры может быть отнесен к нормальному эвтектическому типу. При скорости охлаждения 10^6 К/с правильность расположения структурных элементов исчезает. Границы колоний не выявляются, пластинчатое строение, характерное для эвтектики Al–CuAl₂, не наблюдается. Нормальный эвтектический тип структуры вырождается [54]. Изменение структуры, при увеличении скорости охлаждения расплава, обусловлено независимым зарождением структурных элементов эвтектики частиц фазы CuAl₂ и α -твердого раствора. Независимое зарождение структурных элементов

эвтектики означает ослабление их взаимного влияния при зарождении: нарушается последовательность зарождения $\text{CuAl}_2 \rightarrow \alpha$ -твердый раствор. Зарождение кристалла α -твердого раствора на поверхности базовой фазы (CuAl_2) в условиях сверхбыстрого охлаждения уже не является обязательным. В условиях сверхбыстрого охлаждения изменяется механизм кристаллизации эвтектических фаз, центры кристаллизации могут образовываться при взаимодействии структурных неоднородностей расплава, а не на базовом кристалле. Образование микронеоднородностей расплавов эвтектик связывается наследованием расплавом элементов структуры сплава [55–59]. Эти области рассматриваются как квазидисперсные частицы, а расплав как система, состоящая из дисперсионной среды и квазидисперсных частиц, находящихся в динамическом равновесии [55–62]. Разрушение микронеоднородной структуры расплава происходит достаточно медленно, достижение состояния гомогенного раствора происходит стадийно, через ряд метастабильных состояний, при повышении температуры расплава. Однако описать эти процессы, протекающие с участием объектов, к которым из-за их размеров неприменимо понятие фазы и их агрегатное состояние не определено (их нельзя отнести к жидкости и к конденсированной фазе), чрезвычайно сложно. Эти объекты ведут себя случайным образом, находясь в динамическом равновесии, однако средние значения случайных величин, описывающие эти объекты, являются уже не случайными, а детерминированными [64]. Истинные значения этих величин будут отличаться от их средних значений из-за флуктуаций плотности состава расплава. Если для макроскопических систем эти флуктуации малы по сравнению со средними значениями термодинамических параметров, описывающих поведение системы, то для локальной системы, состоящей из совокупности наноразмерных объектов (кластера), эти флуктуации сравнимы со средними значениями термодинамических параметров. Описание процессов образования зародышей (и центров кристаллизации) при взаимодействии коллоидных частиц (структурных элементов расплава) в таких системах с примене-

нием средних значений термодинамических параметров приведет к значительным погрешностям.

Наиболее дискуссионными являются представления о природе стабильности микрогетерогенных расплавов эвтектик [41, 42, 52, 53, 57, 65–69]. В расплавах Sn–Bi установлено существование критической температуры T_K (большей, чем температура плавления T_L). При охлаждении расплава до температуры T_K коренным образом изменялся характер кристаллизации [51]. При остывании расплава от температуры, меньшей, чем T_K , кристаллизация расплава протекает практически без переохлаждения. При охлаждении расплава с температурой, большей, чем T_K , происходила неравновесная, взрывная кристаллизация.

При охлаждении расплавов до некоторой фиксированной температуры T_C , меньшей, чем T_Z , и при многочасовой выдержке расплава самопроизвольной кристаллизации переохлажденного расплава не происходит [51].

В реальных условиях получения расплавов, эвтектик после фазового перехода твердая фаза $\rightarrow$ жидкая фаза последняя находится в квазиравновесном состоянии, смещенном в сторону больших концентраций высокотемпературного или низкотемпературного компонента. Температурная обработка расплава изменяет структуру эвтектического сплава и состав эвтектических фаз. В высокотемпературной области преимущественно образуются кластеры, квазифазы – прообразы кристаллической фазы с большей температурой плавления, что изменяет соотношение компонентов в эвтектической структуре [65]. Микронеоднородность эвтектических расплавов рассматривается как прообраз структуры исходного сплава, т. е. носит наследственный характер. В эвтектических расплавах достаточно долгое время существуют микрообласти, обогащенные различными компонентами, которые были унаследованы от гетерогенной структуры сплава. Эти области рассматриваются как дисперсные частицы, а сам расплав – как микрогетерогенная система из дисперсной среды и дисперсных фаз [43, 52, 57, 58, 66, 67]. После фазового перехода образующийся расплав находится в квазиравновесном состоянии, временно сохраняющем прообразы структурных элементов сплава.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Структурно-фазовые превращения в системе твердый металл–расплав	5
1.1. Основные закономерности межфазового взаимодействия в системе расплав → кристалл	5
1.1.1. Рост кристаллов	10
1.1.2. Межфазовое взаимодействие в системе твердый металл → расплав	12
1.2. Структура эвтектических расплавов	16
1.3. Структурно-фазовые превращения в металлических расплавах	22
1.4. Основные технологические процессы получения порошков быстроохлажденных алюминиевых сплавов	28
1.5. Температурно-силовые параметры процессов получения композиционных материалов из быстрозакаленных алюминиевых сплавов	33
1.6. Технологические процессы изготовления дисперсно-упрочненных композиционных материалов	35
Глава 2. Стабильность структур микроотливок быстроохлажденного алюминия	38
2.1. Структура микроотливок алюминия, кристаллизующихся при сверхбыстром охлаждении	38
2.2.1. Кристаллизация суспензии $Al-Al_2O_3$ при сверхбыстром охлаждении	43
2.2. Высокотемпературное окисление быстроохлажденных алюминиевых порошков	53
2.3. Термическая стабильность структуры алюминиевого порошка, полученного центробежным распылением расплава	63
2.4. Пористая структура быстрозакаленного алюминия	70
2.5. Влияние легирования на стабильность структуры быстрозакаленного алюминия	76

2.6. Волокнистые композиционные материалы с бамбуковой структурой.	80
2.7. Волокнистые композиционные материалы с бамбуковой структурой матрицы	92
Глава 3. Структурно-фазовые превращения при сверхбыстром охлаждении расплавов систем Al–Ni и Al–Fe	95
3.1. Структура расплавов двойных сплавов Al–Ni.	95
3.2. Структура микроотливок быстроохлажденных сплавов системы алюминий–никель	97
3.3. Механизм образования метастабильных фаз в алюминий-никелевом сплаве, закаленном из жидкого состояния	103
3.4. Межфазовые взаимодействия в макроскопической и ультрадисперсной системе Al–Ni.	111
3.5. Микроструктура быстроохлажденных сплавов систем Al–Fe .	114
3.6. Механизм образования метастабильных фаз при сверхбыстром охлаждении расплава алюминий– железо	121
Глава 4. Трансформация структуры быстроохлажденных алюминий-медных сплавов при термообработке	129
4.1. Структурно-фазовые превращения в сплавах Al–Cu, закаленных из области однородного твердого раствора	129
4.1.1. Структуры распада пересыщенных твердых растворов меди в алюминии	131
4.2. Микроструктура сплава Al–5 мас.% Cu.	143
4.3. Эволюция микроструктуры быстрозакаленного сплава Al–5 мас.% Cu при отжиге	152
4.4. Перекристаллизация фазы CuAl_2 в быстроохлажденном сплаве Al–5 мас.% Cu.	161
4.5. Влияние низкотемпературной обработки на стабильность структуры распада в быстрозакаленном сплаве Al–5 мас.% Cu . . .	166
4.6. Стабильность структуры быстрозакаленного сплава Al–5 мас.% Cu в области твердожидкого состояния.	175
4.7. Структура быстрозакаленного композиционного материала Al–5 мас.% Cu– Al_2O_3	182
4.8. Устойчивость структур распада твердого раствора в быстрозакаленном сплаве Al–5 мас.% Cu	188
4.9. Механизм формирования структур распада в быстрозакаленном сплаве Al–5 мас.% Cu–0,2 мас.% В.	201
4.10. Контактное взаимодействие при спекании микроотливок быстроохлажденного сплава Al–5 мас.% Cu	210

Глава 5. Формирование структур быстроохлажденных сплавов при диспергировании расплавов систем алюминий–медь	220
5.1. Наноструктура быстрозакаленного сплава Al–8 мас.% Cu	220
5.2. Микроструктура α -твердого раствора в быстроохлажденных сплавах Al–8 мас.% Cu	223
5.3. Термические эффекты при нагреве быстроохлажденного сплава Al–8 мас.% Cu	228
5.4. Контактные взаимодействия в α -твердом растворе быстроохлажденного сплава Al–8 мас.% Cu	234
5.5. Коалесценция выделений фазы CuAl_2 при отжиге микроотливок быстроохлажденного сплава Al–8 мас.% Cu	243
5.6. Влияние легирования на наноструктуру быстрозакаленного сплава Al–8 мас.% Cu	251
5.7. Взаимодействие в системе Al–Cu–Sn при сверхбыстром охлаждении	262
5.8. Микроструктура быстроохлажденного сплава Al–12 мас.% Cu	272
5.9. Спонтанная кристаллизация суспензий алюминиево-медный расплав–оксид алюминия	281
5.10. Эффект аномальной растворимости меди в твердом алюминии	290
5.11. Образование жидкой фазы при нагреве быстрозакаленного сплава Al–8 мас.% Cu	296
5.12. Мартенситные превращения в быстроохлажденных алюминиево-медных сплавах	304
5.13. Массоперенос, инициированный закалкой из жидкого состояния	309
Глава 6. Структурно-фазовые превращения расплавов алюминия при сверхбыстром охлаждении	322
6.1. Спонтанная кристаллизация боридов алюминия при сверхбыстром охлаждении расплавов системы Al–B–C	322
6.2. Коллективные и масштабные эффекты спонтанной кристаллизации при сверхбыстром охлаждении расплава системы Al–B . . .	335
6.3. Формирование квазиэвтектической структуры при сверхбыстром охлаждении расплава Al–33,3 мас.% Cu	346
6.4. Монотропное (необратимое) плавление в быстрозакаленной эвтектике Al–33,3 мас.% Cu	356
6.5. Механизмы спонтанной кристаллизации при сверхбыстром охлаждении капель расплавов алюминия	369
Литература	378