

Особенности переохлаждения жидких металлических сплавов с различным химическим взаимодействием компонентов

А. А. Абрамов, В. Г. Ткаченко, А. А. Щерецкий,
И. Н. Максимчук, А. С. Вовчок

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: icems@ipms.kiev.ua

Впервые показана возможность изучения кластерного строения расплавов с использованием методики измерения параметров переохлаждения при их кристаллизации. По данным высокоточной дифференциально-сканирующей калориметрии, в жидких сплавах систем Al—Li, Ba и Mg—Ca, Ba обнаружены максимумы переохлаждения, характеристики которых зависят от природы легирующих элементов. В рамках модельных представлений наблюдаемые эффекты объясняются формированием кластерных соединений A_mB_n с различной структурой.

Ключевые слова: сплавы на основе алюминия и магния, температура переохлаждения, кластерное соединение, расплав, твердый раствор.

Введение

По мнению академика А. А. Байкова, изучение структуры и свойств металлических расплавов является главной проблемой научной металлургии [1]. Фундаментальные исследования Я. Н. Френкеля [2] и В. Н. Данилова [3] указывают на близость структур твердых и жидких металлов. Об этом свидетельствуют незначительные изменения энтропии и объема при плавлении, то есть эффекты, которые объясняются природой металлической связи, а также структурой энергетических зон электронов в металлических кристаллах и их расплавах [3]. Достаточно прочные внешние электронные оболочки ионов (после ухода валентных электронов) обеспечивают неизменный характер металлической связи и металлизацию ковалентной связи при плавлении. Таким образом, структура жидкости, обусловленная структурой кристаллического вещества, зависит от природы химической связи. Дополнительные исследования неравновесной кристаллизации [4, 5] убеждают в том, что явление кристаллизации жидких металлов и сплавов их твердых растворов носит общий характер, связанный с интенсификацией кооперативных (диссипативных) процессов в условиях нестабильности термодинамических параметров. При этом в мезоскопических областях плавления-кристаллизации происходит формирование самоорганизованных наносистем с кластеризованной структурой [6].

Экспериментальные исследования расплавов металлических систем сплавов являются гораздо более сложной задачей. Тем не менее в дифракционных картинах многих жидких сплавов и аморфных металлических систем наблюдаются сходные эффекты упорядочения с тенденцией к

© А. А. Абрамов, В. Г. Ткаченко, А. А. Щерецкий, И. Н. Максимчук,
А. С. Вовчок, 2014

гетерогенизации (ближний порядок) и самоорганизации (кластерообразующая структура) [7]. Однако начиная с работ Уоррена [8] эти эффекты описываются в рамках одного формализма, в этом случае подразумевается близкодствующее упорядочение (ближний порядок) поликристаллических сплавов. Это позволяет отделить химический ближний порядок от топологического, характерного для некристаллических систем с глобальным атомным распределением. В настоящее время кластерная структура (ближнего порядка) металлических расплавов и их твердых растворов рассматривается как естественная технологическая среда для формирования наносистем в мезоскопических областях пред- и постплавления и поэтому является объектом интенсивных исследований [9—11]. Непрерывные дискуссии о наследовании кластерной структуры исходного расплава при кристаллизации и ближнего порядка при плавлении металлических кристаллов, а также о возможной генетической связи между структурами и свойствами жидких и твердых металлов и их сплавов [12—14] указывают на необходимость продолжения исследований в этой области.

Степень (величина) переохлаждения расплава при кристаллизации $\Delta T = T_{\text{л}} - T_{\text{кр}}$ ($T_{\text{л}}$ — температура ликвидуса, $T_{\text{кр}}$ — температура кристаллизации), зависящая от структуры расплава, является показателем неустойчивости жидкого состояния, влияет на условия кристаллизации и в значительной степени определяет структуру и физико-механические свойства металлических кристаллов. То есть открывает новые перспективы для исследования механизма кристаллизации расплавов с различной кластерной структурой ближнего порядка. В связи с этим основная цель настоящей работы — исследовать принципиальную возможность обнаружения эффектов, вызванных объемной кластерной структурой в переохлажденных расплавах. Кроме того, представляется целесообразным осуществить поиск корреляций (прямой связи) между составом жидких металлических соединений и степенью переохлаждения ΔT при кристаллизации легких металлических сплавов.

Методика эксперимента

Температуру переохлаждения определяли с помощью модернизированной методики циклического термического анализа (ЦТА) [5]. На каждом цикле кристаллизации ΔT определяли как разницу между температурой начала кристаллизации, которую измеряли в условиях, приближенных к равновесным (температура перегрева — 1000 °С, скорость охлаждения — 2 град/мин), и температурой начала кристаллизации в неравновесных условиях (с заданной температурой перегрева и скоростью охлаждения 20 град/мин) по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора СТА 449F фирмы NETZSCH.

Чтобы оценить вклад химического ближнего порядка в формирование кластерной структуры жидких соединений расплавов, выбраны две системы сплавов (на основе алюминия и магния) с различными типами химической связи, сформированной кластерообразующими легирующими элементами (ЛЭ) (Li и Ba). Генетический код атома сосредоточен в его электронном спектре. Атом Li ($2s^1$) является донором валентных электронов в ГЦК решетке Al ($3s^23p^1$). Энергетическая зона (s) лития изменяет электронную конфигурацию (от s^2p^1 к s^2p^2 или s^2p^4), вызывает локализацию p -электронов вблизи энергии Ферми E_{F} и кластеризацию

структуры α -твердого раствора [15]. Добавки бария в сплав Al—Li увеличивают заселенность электронных уровней ГЦК решетки Al. Для электронного спектра ГПУ Mg ($2p^63s^2$) характерен минимум на кривой энергетического распределения валентных электронов вблизи энергии Ферми [16]. Введение Ba в ГПУ решетку магния сопровождается увеличением плотности электронных состояний кластера $Mg_{16}Ba_2$. При этом на кривой энергетического распределения валентных электронов вблизи энергии Ферми появляется максимум, вызванный значительным перекрытием (сверткой) электронных волновых функций $2p$ -состояний атомов магния и d -состояний бария и образования гибридной связи с сильным химическим взаимодействием. Влияние гибридной химической связи (ковалентной составляющей межатомной связи) усиливается концентрацией бария в кластерах Mg_6Ba_2 . Химическая природа взаимодействия ЛЭ (Li и Ba) в кластерах, представляющих собой неотъемлемую часть кристаллической структуры первичных α -твердых растворов с ГЦК и ГПУ структурой, подтверждается данными Оже-спектроскопии [15, 16]. Химические сдвиги, обнаруженные в твердых растворах Al—Li (0,4 эВ) и Mg—Ba (2 эВ), свидетельствуют об образовании различных типов химической связи в этих соединениях.

В соответствии с модельными представлениями и расчетами электронной структуры, справедливыми для щелочных групп металлов периодической системы элементов Д. И. Менделеева, есть все основания предположить, что указанные различия в природе химической связи сохраняются и в жидких кластерных соединениях Al_mLi_n и Mg_mBa_n . Эта точка зрения согласуется с результатами расчетов электронной структуры и параметров химического ближнего порядка (ХБП) в жидких соединениях до и после кристаллизации [17]. По этим данным, параметр ХБП жидких соединений в 2 раза меньше такового для этих же соединений после кристаллизации.

Слитки магния (чистотой 99,6%), алюминия (чистотой 99,99%) и их сплавов (с добавками Li, Ba, Ca) получены с использованием традиционной технологии плавки (с донным разливом в массивный медный кокиль). Легирующие элементы введены лигатурой, предварительно синтезированной в индукционной плавильной установке в защитной среде высокочистого аргона. Высокочистый алюминий перспективен для теплофизических исследований, его наличие облегчает интерпретацию данных, полученных на материалах технической чистоты (Mg и его сплавах).

Для определения и тестирования эффектов, вызванных перестройкой кластерной структуры в жидких металлах (Mg, Al) и их сплавах (Al—Li, Mg—Ba и Mg—0,4Ca), использованы метод переохлаждения расплавов с обработкой данных в координатах температура перегрева T_n —степень переохлаждения при кристаллизации [18], прецизионный ДТА и электрогидроимпульсная обработка (ЭГИО).

Образование твердых растворов — основное свойство изоморфных изовалентных кристаллов. Методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии обнаружен эффект перераспределения электронной плотности и избыточного заряда в изовалентных твердых растворах сплавов системы Mg—Ca после обработки их расплавов низкочастотными электрогидрав-

лическими импульсами [19]. Поэтому ЭГИО расплавов осуществляли непосредственно перед донным разливом по следующим режимам: частота следования импульсов — 2 Гц, время обработки расплава — 1 мин.

Анализ тонкой структуры некоторых твердых растворов, дополненный картинами электронной микродифракции, проведен по известным стандартным методикам ПЭМ.

Экспериментальные результаты

Эффекты переохлаждения жидких сплавов с кластерообразующей структурой

Для нелегированных металлов на кривых в координатах температура расплава T —степень переохлаждения при кристаллизации ΔT наблюдаются отчетливые максимумы переохлаждения при 920 °С для Al и при 760 °С для Mg (рис. 1), соответствующие областям формирования односортовых кластеров Al_m и Mg_n по данным рентгеновской дифрактометрии [11]. Вместе с тем при введении кластерообразующих элементов, таких как Al и Ba [6], на кривых в координатах степень переохлаждения ΔT —температура перегрева T_n для металлических систем сплавов появляются дополнительные максимумы. Максимумы соответствуют степени локального переохлаждения ($\Delta T \sim 3\text{—}5$ К), достаточной для образования смешанных кластеров, которые состоят из атомов матрицы и легирующего элемента. Максимумы переохлаждения ΔT_{\max} , вызванные изменением кластерной структуры жидких металлических соединений Al_mLi_n и Mg_mBa_n , представлены на рис. 2. Положение пиков $\Delta T_{\max}(T_n)$ при изменении температуры перегрева зависит от типа химической связи, которая формируется в жидких кластерных соединениях Al_mLi_n , Al_mBa_n и Mg_mBa_n . Кластеры с более прочной (гибридной) связью смещают пик $\Delta T_{\max}(T_n)$, характерный для чистых металлов, к более высоким температурам (Al_mBa_n), а кластеры с донорно-акцепторным типом связи — к более низким температурам (Al_mLi_n).

Калориметрические исследования показали, что нанокластеры снижают температуру плавления по сравнению с массивным состоянием, согласно зависимости, обратной пропорциональной размеру этих квазичастиц [20]. Интервал плавления сплава системы Mg—Ba снижается на 15—30 °С при оптимальной концентрации бария ~2,1% (рис. 3), что объясняется увеличением степени переохлаждения при кластеризации,

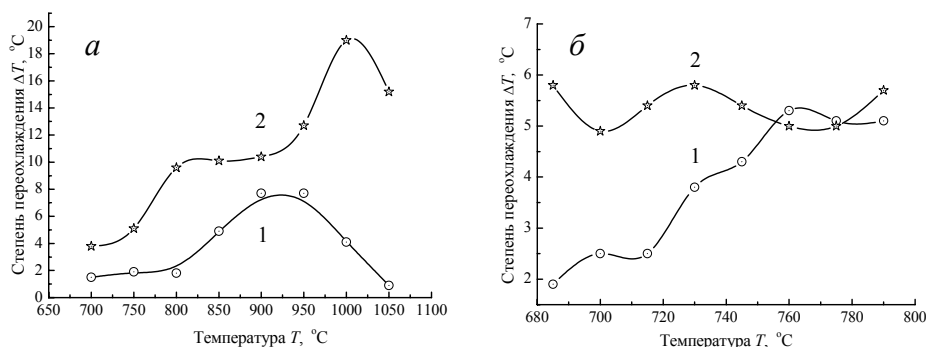


Рис. 1. Зависимости степени переохлаждения при кристаллизации от температуры расплава для Al (а) и Mg (99,6%) (б) до (1) и после электрогидроимпульсной обработки (2).

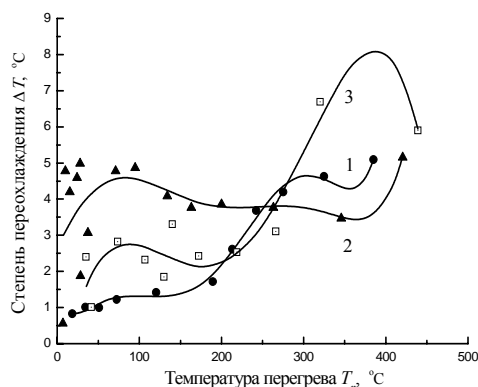


Рис. 2. Зависимости степени переохлаждения при кристаллизации от температуры перегрева расплавов Al (99,999%) (1), Al—2% Li (2) и Al—1% Li—3% Ba (3).

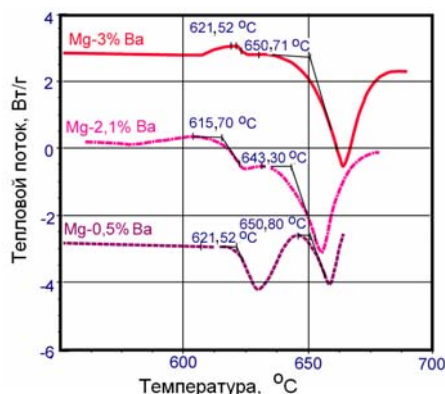


Рис. 3. Результаты прецизионного ДТА сплавов системы Mg—Ba (INTERTECH Corp., USA), подтверждающие эффект снижения температуры плавления из-за образования нанокластеров $Mg_{16}Ba_2$.

если исследовать этот процесс в координатах температура перегрева—температура переохлаждения. Эффект кластеризации проявляется в этом случае в виде максимумов переохлаждения, характерных не только для жидких металлов (рис. 1), но также и для жидких сплавов на основе магния и алюминия (рис. 2 и 3), что указывает на наличие кластеров, состоящих из односортовых атомов ($Me_n = >Al_{19}$ или Mg_{18}) и разноразных атомов ($Mg_{16}Ba_2$ или $Al_{18}Ba_9$) (рис. 4).

В результате электрогидроимпульсной обработки разрушается исходный ближний порядок расплавов Mg и Al (рис. 1) и формируется новая кластерная структура, сдвигается равновесие системы кластер—твердое тело—расплав и уменьшается скорость формирования объемной кластерной структуры.

На рис. 5 приведены зависимости переохлаждения магниевого изовалентного сплава системы Mg—Ca с концентрацией Ca в пределах его растворимости до и после ЭГИО. Наблюдаемый эффект внешнего воздействия импульсов на расплавы (рис. 1 и 5) является еще одним доказательством существования кластерной структуры в жидких металлах и их сплавах. Метастабильный кластер, испытывающий повышенное давление и склонный к растворению, не может находиться в равновесии с матричным расплавом. Импульсная обработка расплава усиливает давление

на кластер и сдвигает его локальное равновесие, повышая растворимость этих группировок. При этом подведенной энергии в импульсе (18 Дж) недостаточно для полного

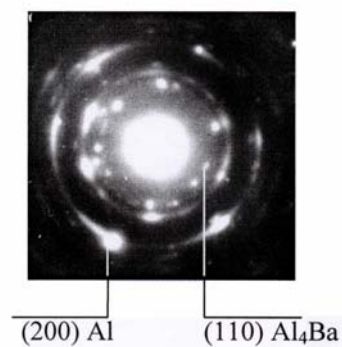
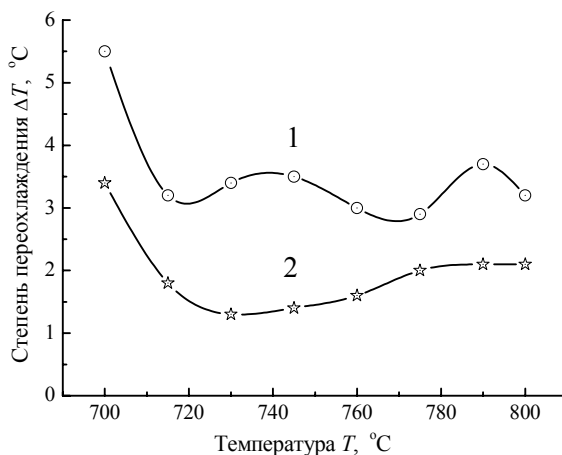


Рис. 4. Картина электронной микродифракции, которая иллюстрирует формирование отожженных наночастиц кластерного происхождения $Al_{18}Ba_9 = >$ фаза Al_4Ba .

Рис. 5. Зависимости степени переохлаждения при кристаллизации от температуры перегрева расплава Mg—0,4Ca до (1) и после электрогидроимпульсной обработки (2).



разрушения ближнего порядка. Импульсы изменяют только характер распределения и плотность упаковки атомов в новом интервале температур.

Из теоретического анализа экзотермических реакций [21] следует, что в двухкомпонентных (биметаллических) системах при низких T_n формируются кластеры, состоящие из n односортовых атомов (Me_n) (рис. 1), а при более высоких температурах происходит легирование кластеров Me_n добавками Li, Ba и Ca (рис. 2 и 5) с образованием кластеров Al_nLi_m , Mg_nBa_m и т. д.

Использование импульсных источников неравновесности облегчает преодоление барьера растворимости ряда перспективных кластерообразующих элементов в сплавах с ограниченной или крайне незначительной взаимной растворимостью компонентов (Y и Fe в Al, Ti и Ba в Mg и др.). По нашим данным (рис. 2), увеличение энергии связи между кластером и матрицей Al зависит от природы ЛЭ (Li, Ba) и плотности упаковки кластера (в зонах их образования и растворения). Импульсная обработка расплава облегчает растворение кластеров Mg_mCa_n , что подтверждается подавлением максимумов переохлаждения (рис. 5, кривая 2).

Результаты наших исследований согласуются с данными работы [22] по предварительной импульсной электрообработке (800 В, 22 Гц, 120 с) жидких сплавов системы Al—Si, которая уменьшает прочность связи односортовых кластеров Si_m в перегретом расплаве, способствуя их растворению, уменьшению размера (измельчению) и, как следствие, повышению химического потенциала системы. В условиях гомогенизации расплава более высокая прочность связи кластера с матрицей улучшает прочностные свойства этого сплава.

Кластеризация α-твердых растворов

Тщательное изучение твердых растворов может дать полезную информацию относительно общего характера химического взаимодействия с образованием электронной структуры кластеров. В итоге такой подход приведет к лучшему пониманию природы жидких сплавов. Информацию о процессах (реакциях) химического взаимодействия и электронной структуре кластерных соединений в расплавах можно получить из анализа зонной структуры соответствующих твердых соединений [12]. При этом для сплавов с сильным химическим взаимодействием необходимо учитывать тесную связь (при переносе заряда) кристаллической и зонной структурами кластеров (щелочной группы IV,

IIIВ, IVВ и VВ) с кристаллической и зонной структурой элементов следующей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Кластер — интегральная (неотъемная) часть кристаллической структуры твердого раствора. В кластерных соединениях кристаллическая решетка искажена в большей степени, что подтверждается появлением дополнительных диффузных рефлексов слабой интенсивности (рис. 4) или муарового контраста, обусловленного наличием промежуточных межплоскостных расстояний [23]. Метод электронной микродифракции дает полезную информацию о дефектной структуре твердых растворов (рис. 4). В частности, видимые "тяжи" интерпретируются как растяжение узлов обратной решетки и появление их обусловлено наличием упорядоченных доменов, когерентных с матрицей и выстроенных в каком-то одном направлении решетки. Если появляется зона отражающих плоскостей, наблюдаются заметные смещения отдельных рефлексов. На этом основании считается, что кластер, встроенный в решетку металлической или полупроводниковой матрицы [24], определяется не структурой, а плотностью упаковки атомов. Иными словами, вместо межфазной поверхности между кластером и матрицей возникает плавный переход в результате нарушения периодичности и длины химической связи.

Модель зарождения кристалла по нанокластерному механизму Эмбери и Николсона [25] рассматривает возможность образования критического зародыша с участием предкластерного образования (парного дефекта), состоящего из вакансии и растворенного атома. Методами электросопротивления и просвечивающей электронной микроскопии подтверждается образование (с энергией активации $0,69 \pm 0,04$ эВ) предвыделений в виде растворенных кластеров на самых ранних стадиях старения алюминиевых сплавов системы Al—Zn—Mg—Cu. Соответствующий диффузионный процесс отождествляется с миграцией комплекса Mg—V (парного дефекта) [26].

Вместе с тем, в отличие от алюминиевых сплавов с кластерообразующей структурой (рис. 2 и 4), твердые растворы сплавов Mg—0,4Ca и Mg—0,4Ca—10,5Al отличаются термической нестабильностью, которая становится особенно заметной в поле растягивающих напряжений (рис. 6). Кроме того, ЭГИО подавляет пики переохлаждения, вызванные частичным разрушением объемной кластерной структуры (рис. 5). Поэтому термическая стабилизация твердых растворов Mg—0,4Ca и Mg—0,4Ca—10,5Al оказывается возможной только в результате высокотемпературного отжига (например, при 400 °С, 8 ч), обеспечивающего эффективную кинетику распада с образованием наночастиц $Mg_{17}Al_{12-x}Ca_x$ ($x \sim 6$) (рис. 6, в). В этом случае дисперсоиды не перерезаются дислокациями из-за их высокой прочности и дисперсности (рис. 6, б), а на межфазной поверхности образуются дислокационные скопления и, как следствие, поля обратных (локальных) упругих напряжений. Активация именно этого механизма, а не механизма Орована, определяет сопротивление движению дислокаций и силовой закон взаимодействия этих дислокаций и атермических препятствий.

Обсуждение результатов

Начиная с теоретической работы Дж. Д. Бернала [27] переохлажденный расплав рассматривается как состояние матрицы с нерегулярной и связанной атомной структурой. Локальный (химический и топографи-

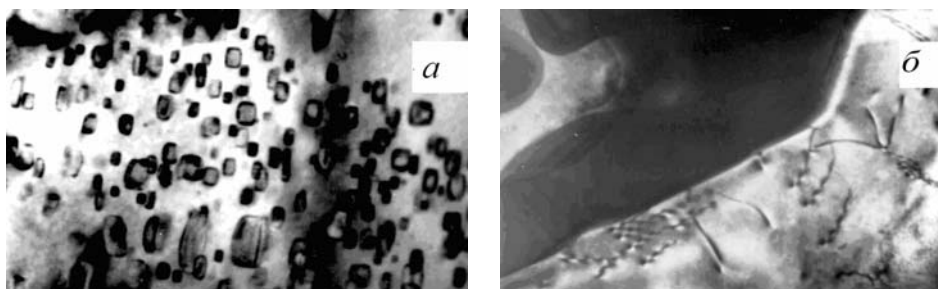
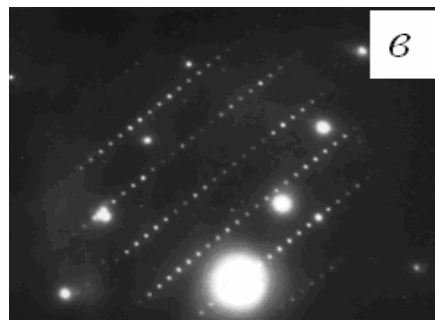


Рис. 6. Типичная нанофазная структура ($\times 20\ 000$) (а), которая формируется в процессе длительных испытаний сплавов системы Mg—Al—Ca (при $150\ ^\circ\text{C}$, 80 ч) с образованием структуры межфазной поверхности наночастица $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12-x}\text{Ca}_x$ ($x \sim 6$)— α -Mg матрица ($\times 50\ 000$) (б); картина электронной микродифракции от наночастиц $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12-x}\text{Ca}_x$ (яркие рефлексы — α -Mg матрица; плотная сетка — наночастица) (в).



ческий) и ближний (близодействующий, на межатомных расстояниях) порядок уже установлен при расшифровке картин рентгеновской дифракции жидких металлов [28, 29]. В частности, образование атомных группировок (кластеров) в жидких металлах (Al, Mg) подтверждается данными рентгеновского анализа атомных функций парной корреляции, выведенных из структурных факторов, а также результатами измерений параметров тепловых эффектов [21].

Структурирование жидких сплавов начинается с локализации химической связи, построения локального (химического) порядка и кластеризации структуры, которая обеспечивает снижение внутренней энергии расплава [30, 31]. Дальнейший рост указанных структурных образований ограничивается полиэдрической структурой с симметрией 5-го порядка [32]. Однако компьютерные вычисления атомных конфигураций, моделирующих ближний химический (икосаэдрический) порядок [33], убеждают в том, что структура ближнего порядка в переохлажденных атомных жидкостях не содержит мгновенных высокоэнергетических флуктуаций, которые присутствуют в реальных динамических состояниях. С учетом общих требований заполнения трехмерного пространства в компьютерном эксперименте выявляются локальные (химические и геометрические) связи, которые выстраивают нерегулярную структуру с симметрией 5-го порядка икосаэдрического типа [32—36], а не 2, 3, 4 и 6 порядков, принятых в кристаллографии для равновесной структуры.

Поскольку кластеры (с энергией упорядоченного движения) не могут находиться в равновесии с исходной фазой (расплавом с энергией хаотического теплового движения), зарождение кластеров (атомных группировок критического размера) полностью сформированных конфигураций происходит в условиях переохлаждения, то есть охлаждения ниже температуры равновесного фазового перехода [36]. В условиях, далеких от равновесия, легирующие элементы вызывают локальное искусственное

переохлаждение и тем самым создают условия для легирования атомных кластеров.

Понижение температуры плавления в результате формирования кластерной структуры наблюдается в сплаве Mg—2,1Ba (рис. 3). В соответствии с известным критерием Линдемана физическая природа точки плавления определяется средним расстоянием между атомами $0,1a^2$. При этом в подвижных кластерах атомной жидкости фиксируется рост среднеквадратичных смещений атомов в присутствии больших ангармонических релаксаций. Эти данные согласуются с современной концепцией внутрикластерной атомной динамики [36, 37], учитывающей изменения в колебательных и вращательных спектрах изолированных кластеров, дискретность их фононных спектров, а также частоту колебаний ядра и оболочки кластера.

Структура ближнего порядка расплавов может быть кристаллоподобной или жидкостноподобной. Этот вывод имеет, несомненно, большое методологическое значение, поскольку позволяет с правильных позиций подходить к интерпретации экспериментальных данных (рис. 3 и 5). В жидких металлах (Al и Mg) и их сплавах наблюдаются экзотермические реакции (с выделением тепловой энергии), что указывает на сближение атомов и формирование областей ближнего порядка (нанокластеров), состоящих из одно- и разноразных атомов [21]. Эти достаточно слабые тепловые эффекты с измеримой удельной энтальпией ΔH , чувствительной к атомному распределению ближайших соседей, вызваны мезоскопическими превращениями, а не классическим фазовым переходом плавление-кристаллизация ($\Delta H = 234$ Дж/г для системы сплава Mg—Ca). Скорость экзотермической реакции (скорость выделения тепловой энергии) зависит от температуры, поэтому появление дополнительных максимумов на кривых $\Delta T(T_{II})$ свидетельствует о формировании кластеров с большей энергией связи. Электрогидроимпульсная обработка сдвигает равновесие кластеров в расплавах и уменьшает скорость их формирования при данной температуре перегрева.

Таким образом, переход чистых металлов в жидкое состояние сопровождается формированием кластеров, сохраняющих ближний порядок в атомной структуре расплавов. В отличие от кристаллов, обладающих дальним порядком, для жидких металлических сплавов основной характеристикой структуры является ближний порядок. При исследовании структуры жидких сплавов системы Fe—Si—V методами рентгеновской дифрактометрии показано [38], что при температурах на 100 °C выше температуры ликвидуса структурные превращения происходят за более длительное время (до 2 ч). В результате этих превращений образуются кластеры Fe с упаковкой по типу ОЦК решетки, а также кластеры Fe, Si и Fe₃V. По оценкам рассеивающей способности, которая пропорциональна квадрату порядкового номера элементов в таблице Менделеева, жидкие и аморфные сплавы Fe—Si—V характеризуются одинаковой кластерной структурой, формирующей дифракционную картину в одинаковых пропорциях: объемная доля кластеров Fe составляет 0,58, для Fe₃V — 0,64 и для Fe₂V — 0,45 соответственно.

Для сплавов с различным химическим взаимодействием компонентов образование в их расплавах атомных группировок из разноразных атомов

(легированных кластеров с химическим близкодействующим упорядочением или кластерных соединений) является своеобразной структурной подготовкой* процесса кристаллизации. Предварительная кластеризация структуры жидких металлических сплавов (с энергией упорядоченного движения [33]) облегчает термодинамические, кинетические и энергетические условия для зарождения кристаллизации по гетерогенному механизму. Эти утверждения не противоречат представлениям о флуктуациях (статистических отклонениях) кинетической энергии, необходимой для формирования критического зародыша уже в процессе кристаллизации, если учесть кинетическую природу слияния кластеров в процессе переохлаждения. С повышением температуры перегрева появляются максимумы переохлаждения $\Delta T_{\max}(T_n)$ (рис. 1, 2, 5), происхождение которых объясняют формированием устойчивых кластерных соединений (Al_mLi_n и Mg_mBa_n), уменьшающих критический размер зародыша и работу, затраченную на его образование при $T_n = \text{const}$.

В отличие от химических соединений стехиометрического состава с заданным (химической формулой) количеством атомов (например, Al_4Ba , $Mg_{17}Ba_2$), количество атомов в жидких кластерных соединениях определяется минимумом свободной (внутренней) энергии.

Интерметаллические соединения (стехиометрического состава) могут рассматриваться как высокоупорядоченные твердые растворы с более высоким модулем упругости по сравнению с их металлическими компонентами. Нестехиометричность атомных группировок, в том числе кластеров, приводит к появлению вакансий в кластеризованной структуре первичных α -твердых растворов. Термодинамический анализ формирования жидких растворов и жидких металлических соединений в рамках термохимического приближения [39] обнаруживает максимум сильного структурного упорядочения только вблизи эквиатомного состава (~50% (мол.)). Для многих жидких биметаллических сплавов, образованных электроположительными и электроотрицательными элементами ($Mg-Vi$, $Li-Pb$ и $Cs-Au$), этот максимум упорядочения наблюдается вблизи составов, соответствующих стехиометрическим соединениям Mg_3Vi_2 , Li_4Pb и $CsAu$ соответственно.

Смещение максимумов переохлаждения $\Delta T_{\max}(T_n)$ является косвенным доказательством изменения химического ближнего порядка (степени упорядочения) жидких кластерных соединений, таких как Al_mLi_n и Mg_mBa_n . Сдвиги $\Delta T_{\max}(T_n)$ к низким температурам (система $Al-Li$) можно объяснить существованием в структуре расплава жидких кластерных соединений с различными химическим ближним порядком и типом химической связи. Усиливая или подавляя эти эффекты в исследованных жидких металлических сплавах (рис. 1 и 5), ЭГИО оказывает существенное влияние на изменение кластерной структуры ближнего порядка. В сплавах $Mg-0,4Ca$ и $Mg-0,4Ca-10,5Al$ после ЭГИО, вероятнее всего, измельчаются жидкие кластерные соединения (Al_mLi_n , Al_mBa_n , Mg_mBa_n), в результате повышается их химический потенциал и диффузионная активность [22]. Увеличение растворимости является важным

*По аналогии с пластической деформацией — неотъемлемой частью структурной подготовки сопротивления разрушению.

следствием такой обработки, что подтверждается отсутствием максимума переохлаждения $\Delta T_{\max}(T_n)$ для жидкого раствора Mg—0,4Ca (рис. 5).

Выводы

Подтверждена принципиальная возможность использования методики переохлаждения расплавов для обнаружения коллективных (кластерных) структурных флуктуаций жидких металлов (Al, Mg) и их сплавов. В областях существования объемной кластерной структуры наблюдаются максимумы переохлаждения при 920 и 760 °С для расплавов Al и Mg и при 700 и 740 °С для расплавов Al—Li, Al—Li (Ba) и Mg—Ca.

Появление максимумов переохлаждения обусловлено формированием кластерной структуры ближнего порядка с различной степенью упаковки атомных группировок. Смещение или подавление этих максимумов в металлических сплавах объясняется изменением химической (донорно-акцепторной) связи для системы Al—Li и более прочной гибридной связи для системы Mg—Ba.

Структурные переходы между кластерными состояниями указывают на тесную связь жидких кластерных соединений Al_mLi_n и Mg_mBa_n с их твердотельными аналогами, сформированными в процессе кристаллизации первичных α -растворов. Существование этих переходов подтверждается воздействием импульсной обработки расплава на изменение степени равновесности атомных группировок в жидких металлах (Mg, Al), жидких растворах (Mg—0,4Ca) и сплавах систем Al—Li и Mg—Ba.

1. *Физический энциклопедический словарь* / Под ред. А. М. Прохорова. — М. : Сов. энциклопедия, 1984. — 529 с.
2. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов. — Ленинград : Наука, 1974. — 424 с.
3. *Данилов В. И.* Строение и кристаллизация жидкости. — К. : АН УССР, 1956.
4. *Ершов Г. С.* Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г. С. Ершов, В. А. Черняков. — М. : Metallurgiya, 1978. — 125 с.
5. *Гаврилин В. И.* Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. — Владимир : Госуниверситет, 2000.
6. *Ткаченко В. Г.* Фізичні основи фотоелектроніки металічних кристалів / В. Г. Ткаченко, О. І. Кондрашев, І. М. Максимчук. — К. : Академперіодика, 2009. — 210 с.
7. *Chieux P.* The observation of chemical short range order in liquid and amorphous metallic systems by diffraction methods / P. Chieux and H. Ruppersberg // *J. Phys. Colloques.* — 1980. — **41**. — P. 145—152.
8. *Warren B. E.* X-ray Diffraction. — Addison-Welsley, Reading, Mass, 1969.
9. *Шпак А. П.* Кластерные и наноструктурные материалы / А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский. — К. : Академперіодика, 2002. — Т. 2. — 539 с.
10. *Битюцкая Л. А.* Влияние магнитного поля на кинетику плавления ионных кристаллов / Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина // *Письма в ЖТФ.* — 2001. — **27**, вып. 20. — С. 14—19.
11. *Tkachenko V. G.* Design and microstructural analysis of magnesium alloys for dynamical applications / [V. G. Tkachenko, K. H. Kim, B. G. Moon and A. S. Vovchok] // *J. of Mater. Sci.* — 2011. — **46**, No. 14. — P. 4880.
12. *Lugt W. van der.* Liquid alloys with strong chemical interactions / W. van der Lugt, W. Geertsma // *J. Non-Crystalline Solids.* — 1984. — **61—62**, Part 1. — P. 187.

13. *Sean F. Johnston*. Thermodynamic evidence of clustering in liquid Ga—Te alloys // *Phil. Mag.* — 1981. — Part B. **43**, is. 5. — P. 937—940.
14. *Бушуев Ю. Г.* Молекулярно-динамическое моделирование кинетики нуклеации кластеров переохлажденного расплава NaCl / Ю. Г. Бушуев, С. В. Давлетбаева // *Журн. физ. химии.* — 2009. — **83**, № 4. — С. 733—740.
15. *Ткаченко В. Г.* Электронная структура металлических сплавов с повышенным квантовым выходом фотоэмиссии / [В. Г. Ткаченко, А. И. Кондрашев, В. И. Лазоренко и др.] // *Докл. НАН Украины.* — 1999. — **367**, № 5. — С. 632—635.
16. *Ткаченко В. Г.* Влияние электронной структуры нанокластеров на квантовый выход фотоэмиссии магниевых сплавов / [В. Г. Ткаченко, И. Н. Максимчук, А. И. Кондрашев, И. И. Шуляк] // *Успехи физики металлов.* — 2004. — **5**. — С. 313—344.
17. *Sakata M.* Chemical short-range order in liquid and amorphous Cu₆₆Ti₃₄ alloys / M. Sakata, N. Cowlan and H. A. Davies // *J. Phys. F: Met. Phys.* — 1981. — **11**, No. 7. — L157.
18. *Ладьянов В. И.* О структурном переходе в жидком кобальте / [В. И. Ладьянов, А. Л. Бельтюков, К. Г. Тронин, Л. В. Комоева] // *Письма в ЖЭТФ.* — 2000. — **72**, вып. 6. — С. 436—439.
19. *Ткаченко В. Г.* Взаимосвязь между электронной структурой и физическими свойствами магниевых сплавов / [В. Г. Ткаченко, А. И. Кондрашев, Н. И. Симан и др.] // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 2013. — **35**, № 6. — С. 751—762.
20. *Sheng H. W.* Melting and freezing behaviors of Pb nanoparticles embedded in an Al matrix / H. W. Sheng, Z. Q. Hu and K. Lu // *Nanostructured Mater.* — 1997. — **9**, is. 1—8. — P. 661—664.
21. *Ткаченко В. Г.* Физико-механические свойства модифицированных магниевых сплавов с кластерообразующей структурой расплава / В. Г. Ткаченко, А. А. Щерецкий, А. А. Абрамов // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* — 2013. — Вып. 19. — С. 52—65.
22. *Lijia H.* Influence of electric pulse on solidification structure of LM—29Al—Si / [H. Lijia, W. Jianzhong, Q. Jingang et al.] // *Res. and Development.* — 2010. — **7**, No. 2. — P. 153—156.
23. *Эндрюс К.* Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. — М. : Мир, 1971. — 256 с.
24. *Полтавцев Ю. Г.* Структура полупроводниковых расплавов. — М. : Металлургия, 1984. — 176 с.
25. *Embury J. D.* The nucleation of precipitates: The system Al—Zn—Mg / J. D. Embury and R. B. Nicholson // *Acta Metall.* — 1965. — **13**, No. 4. — P. 403—405.
26. *Ferragut R.* Pre-precipitation study in the 7012 Al—Zn—Mg—Cu alloy by electrical resistivity / R. Ferragut, A. Somoza, I. Torriani // *Mater. Sci. and Eng A.* — 2002. — **334**, No. 1—2. — P. 1—5.
27. *Бернал Дж. Д.* Структура жидкостей // *Квантовая макрофизика.* — М. : Наука, 1967. — С. 117—138.
28. *Ватолин Н. А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов. — М. : Наука, 1980.
29. *Shpack P.* On the existence of FCC clusters in liquid aluminum / P. Shpack, A. V. Melnick // *Nanostructured Mater.* — 1994. — **4**, No. 4. — P. 484—489.
30. *Клименков Е. А.* О структуре ближнего порядка в жидком Fe, Co и Ni / [Е. А. Клименков, П. В. Гельд, Б. А. Баум, Ю. А. Базин] // *Докл. АН СССР.* — 1976. — **230**, № 1. — С. 71—73.
31. *Скребцов А. М.* Кинетические характеристики превращения кластеров металлического расплава // *Процессы литья.* — 2007. — № 6. — С. 13—18.

32. Губанов В. А. Кластерные и зонные подходы в описании электронной структуры тугоплавких соединений // Докл. АН СССР. — 1979. — **246**, № 4. — С. 913—916.
33. Swope W. C. 10^6 -particle molecular-dynamics study of homogenous nucleation of crystals in a supercooled atomic liquid / W. C. Swope, H. C. Andersen // Phys. Rev. B. — 1990. — **41**, No. 10. — P. 7042—7054.
34. Montejano-Carrizales J. M. Embedded-atom method applied to bimetallic clusters / J. M. Montejano-Carrizales, M. P. Iniguez and J. A. Alonso // Ibid. — 1994. — **49**, No. 23. — P. 16649—16658.
35. Смирнов Б. М. Плавление кластеров с парным взаимодействием атомов // Успехи физ. наук. — 1994. — **164**, № 4. — С. 1165—1185.
36. Берри Р. С. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов / Р. С. Берри, Б. М. Смирнов // Там же. — 2005. — **175**, № 4. — С. 368—411.
37. Шпак А. П. Кластерные и наноструктурные материалы / А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский. — К. : Академперіодика, т. 1. 2001. — 587 с.
38. Слуховский О. П. Атомное строение сплавов системы Fe—Si—В в жидком состоянии / [О. П. Слуховский, Т. М. Христенко, Ю. В. Лепеева и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. — 2008. — **30**, № 7. — С. 971—981.
39. Pelton D. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach / D. Pelton and M. Blander // Metallurg. Trans. B. — 1986. — **17B**. — P. 805—815.

Особливості переохолодження рідких металевих сплавів з різною хімічною взаємодією компонентів

О. О. Абрамов, В. Г. Ткаченко, О. А. Щерецький,
І. М. Максимчук, О. С. Вовчок

Вперше показано можливість вивчення кластерної будови розплавів з використанням методики вимірювання параметрів переохолодження при їх кристалізації. За даними високоточної диференційно-скануючої калориметрії, в рідких сплавах систем Al—Li, Ba і Mg—Ca, Ba виявлено максимуми переохолодження, які залежать від природи легуючих елементів. В рамках модельних уявлень спостережувані ефекти пояснюються формуванням кластерних сполук A_mB_n з різною структурою.

Ключові слова: сплави на основі алюмінію і магнію, температура переохолодження, кластерні сполуки, розплав, твердий розчин.

Supercooling peculiarities of liquid metallic alloys with various chemical interactions between components

A. A. Abramov, V. G. Tkachenko, A. A. Shcheretskiy,
I. N. Maksimchuk, A. S. Vovchok

The influence of melt overheating on supercooling at crystallization has been studied for aluminium and magnesium alloys with additions of the cluster-forming elements such as Li and Ba in FCC Al and Ba in HCP Mg, respectively. The results are treated in terms of short-range order cluster model. The cluster ordering is strongly influenced by an additional electrohydropulsed treatment.

Keywords: magnesium and aluminium base alloys, effect of supercooling, clustered compound, melt, solid solution.