

<https://doi.org/10.15407/plit2022.04.051>

УДК 669-154

А. М. Верховлюк, д-р техн. наук, проф, зав. відділу;

e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com; ORCID: 0000-0002-2670-4052

О. А. Щерецький, д-р техн. наук, старш. наук. співроб.; e-mail: 07shch@i.ua

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО МІКРОНЕОДНОРІДНУ БУДОВУ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ (ОГЛЯД)

Розглянуто питання про сучасні уявлення стосовно будови металічних розплавів у широкому температурно-концентраційному інтервалі. Представлено існуючі теорії та моделі їх мікронеоднорідної будови, а саме квазіхімічну, кластерну та колоїдну. Квазіхімічна теорія враховує упорядкування атомів в металевій рідині, тобто представляється, що вірогідність атомів 1-го та 2-го сорту на одному з двох сусідніх місць різні. В її основі лежать порівняння вірогідностей різних способів заповнення сусідніх місць. Кластер це мікроугруповання атомів, які зберігають визначений ближній порядок при взаємному їх розташуванні і які об'єднані загальним коливальним рухом всієї групи і в той же час наполовину зв'язаної в будь-який момент зі всією масою речовини в даному об'ємі. Елементи безпорядку в даній моделі металічних розплавів вносяться рухом активованих атомів, тепловими коливаннями та дифузійними зміщеннями кластерів, які пов'язані з рухом кластерів, періодичними утвореннями і захопленнями міжкластерних розривів та релаксаційними зміщеннями атомів у середині кластерів, які пов'язані з тепловими коливаннями. Колоїдна модель була сформульована для пояснення мікронеоднорідності евтектичних систем. Згідно цієї теорії мікронеоднорідність, яка спостерігається після плавлення зразка, обумовлена довготривалим існуванням в розплаві мікрообластей, які є спадком від хімічно неоднорідного вихідного виливка, який збагачений різними компонентами. Ці області розглядаються як дисперсні частинки, а саме розплав – як мікрогетерогенна система, що складається з дисперсної та дисперсійної фаз. Мікрогетерогенний стан розплаву відрізнявся присутністю міжфазної поверхні, яка відокремлює включення від основного розплаву. Також в роботі наведено результати, які підтверджують той факт, що аморфні сплави в структурному відношенні є мікронеоднорідними. Оскільки ці системи формуються при швидкостях охолодження вихідного розплаву близько 10^6 °C/с, тому їх мікронеоднорідність пов'язують з будовою рідких металевих розчинів.

Ключові слова: мікронеоднорідність, металічний розплав, моделі, аморфні сплави.

Вивчення будови та фізико-хімічних властивостей рідких металів та сплавів, які являються основною сировиною металургійної промисловості, необхідно розглядати з позиції створення прогресивних технологічних процесів підвищення якості деталей машинобудування, приладобудування та ін.

Знання про будову рідкого стану є визначальним фактором у розвитку сучасних технологічних процесів обробки сплавів. Це надзвичайно важливо для цілеспрямованого управління повним комплексом властивостей конструкційних матеріалів, а також для розробки ефективних методів модифікування. В теорії розплавів відсутній ідеальний структурний базовий елемент, на підставі якого можна побудувати модель «ідеального розплаву» і це є проблемою розвитку теорії рідкого стану однофазних і багатофазних металевих систем.

Всі фізичні системи, за виключенням розбавлених газів, можна розглядати як системи зі взаємодією. Для того щоб розрахувати фізико-хімічні властивості таких систем, необхідно визначити міжчасткову взаємодію. У випадку твердих тіл широко використовують наближення ідеального кристалу. Розчини, хоч і не мають дальнього порядку, однак являються системами зі взаємодією.

Я. І. Френкель у своїй монографії писав «... различие является скорее различием в степени порядка, нежели качественным, так как жидкие тела при температурах, лежащих вблизи точки кристаллизации, обнаруживают значительную степень локального (ближнего) порядка в относительном расположении и ориентации их молекул – того же типа, как и тот, который характеризует соответствующие кристаллы» [1].

Розплавлені метали та сплави складають групу металічних рідин – це велика частина класу неупорядкованих конденсованих систем. Направлена заміна властивостей металічних розплавів за допомогою зовнішніх дій та покращення за рахунок цього фізико-механічних характеристик – це є надзвичайно важлива технічна проблема, вирішення якої дає змогу відкрити нові можливості щодо їх використання. Абсолютна більшість реальних металічних рідин є взаємними розчинами. В процесі дослідження багатокомпонентних систем велику увагу приділяють ступеню мікронеоднорідності. Під останнім розуміють різницю в структурі ближнього порядку окремих мікрооб'ємів рідини. Окрім того, важливо знати: наскільки протягом часу може змінитися будова розплаву, як швидко досягається стан його стійкої рівноваги.

Про мікронеоднорідну будову рідких металічних сплавів свідчать дані диференційних досліджень. У широкому температурно-концентраційному інтервалі в рідких металах та сплавах має місце неоднорідна структура у вигляді мікрообластей з різним ближнім порядком. В чистих металах однією з упаковок є упаковка типу вихідної кристалічної ґратки. Доля областей з тією чи іншою конфігурацією атомів визначається індивідуальними особливостями металу та його температурою. У випадку двокомпонентних сплавів, а саме евтектичного типу, реалізується квазіевтектична структура, яка може зберігатися при перегрівках на 200–300 °С. В розплавлених інтерметалідних сполуках поблизу температур плавлення зазвичай спостерігається часткове зберігання упаковки типу кристалічної ґратки. Рідкі сплави, склад яких відповідає твердим розчинам, також можуть мати мікронеоднорідну структуру. Одним з її компонентів є мікрообласті з координацією атомів, яка подібна вихідній кристалічній упаковці. Значну частину інформації стосовно структурних перебудов, які відбуваються у металічних розплавах, одержано в результаті вивчення їх структури. Фіксуються різного роду аномалії на температурних або концентраційних залежностях, а також з'являються перетини або екстремуми. На основі цих даних робиться висновок про структурні перебудови у розплавах, в тому числі і про руйнування мікронеоднорідностей. Зменшення величини екстремумів на політермах структурних властивостей металічної рідини з підвищенням температури говорить про існування процесів, які приводять до руйнування мікронеоднорідного стану розплаву. Нерівноваженість розплаву перед кристалізацією являється найбільшою вірогідною причиною кореляцій, які спостерігаються і які пов'язані з властивостями рідких та твердих зразків. Для повного здійснення в розплаві процесу встановлення рівноваги потрібно достатньо часу, тому що ступінь його завершення до моменту кристалізації може бути різним. Вигляд зміни в часі структури розплаву відображається на окремих його властивостях, а у випадку кристалізації з різних

етапів – на властивостях твердого металу. Практично одиничним підтвердженням гіпотези про метастабільну рівновагу мікронеоднорідностей в розплаві є необоротний характер їх руйнування в процесі нагріву до заданих температур або при будь-якій іншій енергетичній дії на розплав.

Під мікрогетерогенним станом системи розуміється присутність в ній дисперсних частинок, які збагачені одним з компонентів, що знаходиться в середовищі іншого складу та відділені від нього міжфазною поверхнею. В цьому смислі в подальшому використовуватимуть термін «мікророзшарований стан» [2–6].

В результаті термодинамічного аналізу показано, що при наближенні температури розплаву до температури евтектики, регулярний розчин компонентів евтектичної системи стає термодинамічно нестійким. Є. В. Колошников визначив області абсолютної нестійкості і метастабільної стійкості регулярного розчину, який знаходиться між спінодалю та бінодалю [7–9]. На думку автора, на діаграмах стану евтектичних систем ці області можуть продовжуватися до двох температур евтектики. При зниженні температури регулярний розчин спочатку знаходиться в метастабільному стані, з якого він може перейти в «нерегулярний» стан або флуктуаційним шляхом в результаті введення в нього зовні неоднорідностей заданого масштабу. Подальше зниження температури переводить систему через спінодаль в лабільну для регулярного розчину область, в якій суттєва зміна його будови стає уже незворотною. П. С. Попель з співробітниками теоретично проаналізували дану гіпотезу [10, 11], а саме стійкість дисперсної частинки в розплаві в рамках градієнтного наближення термодинаміки неоднорідних систем. Розглядали рівновагу кулястої краплі з деякою концентрацією одного з компонентів бінарного розчину, яка знаходиться в розплаві другого складу. Дифузійне розчинення краплі приводить систему в стан термодинамічної стійкої рівноваги, яке відповідає глобальному мінімуму вільної енергії. Метастабільній рівновазі відповідають побічні мінімуми. В результаті виявлено локальні мінімуми на поверхні вільної енергії. Таким чином, вперше було теоретично встановлено напрямки для реалізації метастабільних мікрогетерогенних станів в розплавах з великою взаємною розчинністю компонентів. Структурний стан розплаву, який містить мікронеоднорідності, визначає умови його кристалізації. Структура розплаву, яка впливає на механізм та інші особливості кристалізації, у відомій мірі визначає і дефектність кристалу. Зміни властивостей розплаву і відповідно твердого металу являються результатами спільної дії двох факторів: зниження вмісту в розплаві різного роду домішок та зміни його структури. Незважаючи на залежність структури від складу, ці фактори необхідно розглядати окремо, так як при сталому складі розплаву структура може бути різною, а саме більш-менш рівноважною. Це підтверджується ще і тим, що в ряді впливів на розплав склад металу не змінюється, а службові властивості помітно покращуються. Якщо впливи на рідкий метал дозволяють керувати структурою розплаву, значить вони дозволяють у відомій мірі регулювати механічні та інші службові властивості металопродукції.

Вивчення впливу мікронеоднорідностей на процес кристалізації важливо для розвитку теорії утворення твердої фази з рідкого металічного розплаву. Відомо, що присутність готових центрів кристалізації в мікрогетерогенному розплаві повинно супроводжуватися зменшенням критичного переохолодження на фронті фазового переходу, яке необхідне для забезпечення помітної швидкості гетерогенного зародкоутворення [12–15].

В зв'язку з цим правильно вважати, що при кристалізації не виникає, а тільки підсилюється мікронеоднорідність металів відповідно до швидкості охолодження. Мікронеоднорідність рідких і твердих металів та сплавів базується, в першу чергу, на елементах структурної неоднорідності, яка викликає хімічну нерівномірність в результаті міжфазової взаємодії. Структурна та хімічна мікронеоднорідність рідких і твердих металів та сплавів взаємопов'язані і визначають неоднорідність фізичних властивостей готових виробів.

На сьогодні існуючі теорії та моделі мікронеоднорідної будови розплавів ділять на три великі групи: квазіхімічні, кластерні та колоїдні.

Квазіхімічна теорія враховує упорядкування атомів в металевій рідині, тобто представляється, що вірогідність атомів 1-го та 2-го сорту на одному з двох сусідніх місць різні. Квазіхімічні представлення про будову рідких металічних розплавів розвинуто в роботах В. А. Кожеурова [16], а також І. Т. Сриваліна та О. А. Єсіна [17, 18]. В основі методу лежать порівняння вірогідностей різних способів заповнення сусідніх місць. Вплив останньої частини розчину на характер заповнення вибраної пари місць залежить від параметру ε , який є функцією складу та енергії взаємодії. Параметр ε вводиться для зручності розрахунків, з кінцевих формул він може бути виключений, тому що вірогідності різних способів заповнення даної пари місць пропорційні середнім числам відповідних пар частинок. Подальше ускладнення квазіхімічної теорії враховує не тільки парну взаємодію АВ, але також більш складні утворення типу АВ₂. При цьому приймають, що енергія зв'язку центрального атома А з атомами, що знаходяться навколо нього, залежить від характеру заповнення другого координаційного шару. При визначеній орієнтації атомів розчинника вірогідне утворення мікрогрупувань зі структурою, яка відрізняється від структури чистих компонентів, тобто утворення квазісполук зі структурою, що не має аналогів у твердому стані [19].

Кластер розглядається в мікронеоднорідній моделі металічних розплавів як мікрогрупування атомів, які зберігають визначений ближній порядок при взаємному їх розташуванні і які об'єднанні загальним коливальним рухом всього угруповання і в той же час наполовину зв'язаної в будь-який момент зі всією масою речовини в даному об'ємі. Елементи безпорядку в даній моделі металічних розплавів вносяться рухом активованих атомів, тепловими коливаннями та дифузійними зміщеннями кластерів, які пов'язані з рухом кластерів, періодичними утвореннями і захопленнями міжкластерних розривів та релаксаційними зміщеннями атомів у середині кластерів, які пов'язані з тепловими коливаннями. Рідкі металічні розплави складаються з довгоживучих мікрогрупувань (кластерів) та невпорядкованої зони з хаотичним розміщенням атомів. Період життя кластерів значно перевищує період одного циклу теоретичних коливань атомів у ньому.

Представлення про кластери, які повністю знаходяться в невпорядкованій зоні малоімовірно [20]. Кластер може бути лише умовно виділений за період часу, який більший періоду його теплових коливань біля якого-небудь положення рівноваги. На відміну від грубих допущень, коли кластери зрівнюють з мікрокристаллами, більш правильно вважати кластером групу атомів, яка зберігає визначений ближній порядок при взаємному розміщенні і які об'єднані загальним коливальним рухом і в той же час в будь-який момент об'єднані частково зі всією масою речовини в рідині. З ростом температури відносна ат. част. активованих атомів швидко росте та досягає 100 % при температурі випаровування. Розміри кластерів з ростом температури швидко зменшуються, але одночасно збільшується їх число в одиниці об'єму металічного розплаву [13].

Виходячи з даної моделі, процес плавлення можна представити, як розпадання єдиної ґратки на кластери. Вони не мають чітких границь, оскільки ступінь упорядкування безперервно знижується від центру угруповання до її периферії. Кластери в однокомпонентних металічних рідинах існують недовго, вони то руйнуються, то виникають на новому місці. В той же час, вони більш стійкі утворення, ніж флуктуації, – випадкові і більш короточасові відхилення властивостей, наприклад, густини від середніх значень. Кластери, відповідно до даних І. А. Новохатського та В. І. Ладьянова, можуть проявляти властивості кристалічного поліморфізму.

Таким чином, кластерна теорія є першою вдалою спробою наочного уявлення про будову рідини, яка відображає мікронеоднорідність. Це стосується навіть однокомпонентного розплаву, в якому відсутні посилення для рівноцінних сил взаємодії між атомами (всі атоми одного сорту) [21].

Щодо колоїдної моделі, тобто мікрогетерогенної будови рідких металічних розплавів, то вона сформульована для пояснення мікронеоднорідності евтектичних

розплавів. Вперше з'явилась у роботах Ю. А. Клячко [22], а потім була розвинута А. А. Вертманом, А. М. Самарінім [23, 24] та В. М. Залкінім [25–27]. Автори розглядали евтектичні розплави як класичні колоїдні системи з дисперсністю частинок порядку 1–10 нм. При цьому, на основі аналізу широкого експериментального матеріалу стосовно розплавів з евтектичним типом діаграм стану П. С. Попель показав, що стан гомогенного розчину є термодинамічно стійким при всіх температурах існування розплаву [10, 11]. Згідно його пояснень, мікронеоднорідність, яка спостерігається після плавлення зразка, обумовлена довготривалим існуванням в розплаві мікрообластей, які є спадком від хімічно неоднорідного вихідного виливка, який збагачений різними компонентами. Ці області дослідник розглядав як дисперсні частинки, а саме розплав – як мікрогетерогенна система, що складається з дисперсної та дисперсійної фаз. Мікрогетерогенний стан розплаву відрізнявся присутністю міжфазної поверхні, яка відокремлює включення від основного розплаву. Прямі докази існування в евтектичних розплавах дисперсних частинок, які збагачені одним з компонентів, і незворотні зміни структурного стану розплаву при нагріві були одержані У. і М. Дальборгами при вивченні малокутового розсіювання нейтронів у розплавах простих евтектик Sn–Pb та Al–Si.

Автори [27, 29] провели термодинамічний аналіз умов рівноваги дисперсних частинок з дисперсним середовищем для бінарних розплавів з евтектичним типом діаграм стану. Показали можливість існування метастабільних станів при плавленні бінарної системи. Вони пов'язані з існуванням критичних розмірів зародків дисперсної фази при якій хімічні потенціали рівні та відповідають стану нестійкої рівноваги. Для мікрогетерогенних розплавів у певних умовах (високі температури, близькі хімічні склади фаз, що контактують між собою) характерні достатньо низькі значення міжфазного натягу, тобто може протікати диспергування включень до утворення ліофільної системи.

Задовго до того, як було з'ясовано природу структурних змін в розплавах, що супроводжуються гістирезисом температурних залежностей їх властивостей, Б. А. Баум з співробітниками виявили значні структурні зміни у виливках сталей і чавунів після перегріву в рідкому стані вище точки розгалуження цих кривих [30]. Це можна бачити на прикладі сталі X12. Дослідження її властивостей в рідкому стані показали, що нагрівання до температури 1640–1670 °C призводить до змін на політермах кінематичної в'язкості V , які отримано при нагріванні і наступному охолодженні (рис. 1). Виявилось, що дендритна і евтектична структура, що утворюються при кристалізації розплаву, попередньо перегрітого вище точки розгалуження кривих $V(t)$, мають підвищену дисперсність, порівнюючи з неперегрітими зразками. Встановлено, що після перегріву значно знижується об'ємна частка евтектичних карбідів.

Після того, як сформульовано уявлення про метастабільну мікро-

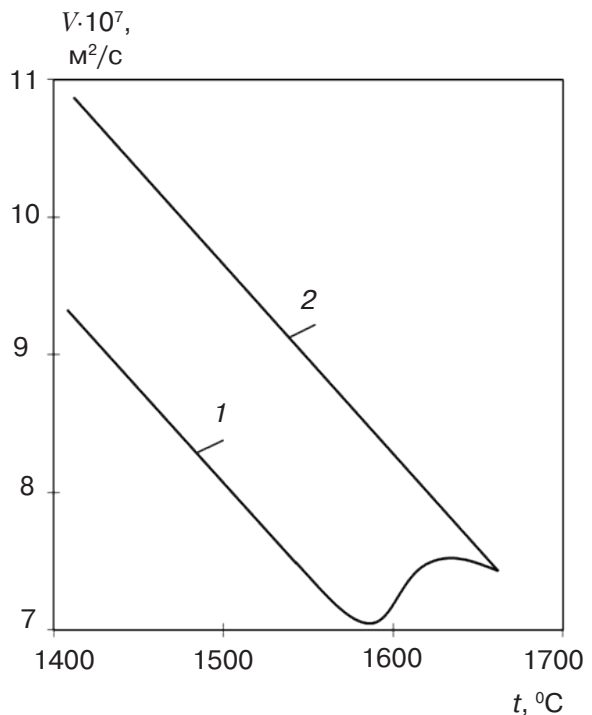


Рис. 1. Кінетична в'язкість рідкої сталі X12 при нагріванні (1) та охолодженні (2)

гетерогенність рідких металевих розчинів, систематичне дослідження впливу гомогенізуючої термообробки розплавів на основі алюмінію на структуру отриманих з них кристалічних зразків провели П. С. Попель та І. Г. Бродова [31]. Один з перших вражаючих результатів отримано при вивченні структури заевтектичних сплавів алюмінію з 17 %мас. част. кремнію, які було виплавлено при температурах, що нижче або вище температури гомогенізації розплаву і закристалізовано зі швидкостями охолодження 10^2 та 10^5 °C/с [32]. Порівняння їх структур, які наведено на рис. 2, показує, що після гомогенізуючої термообробки розплаву в структурі литого металу зникають первинні кристали кремнію і вся структура стає квазіевтектичною, хоча масова частка кремнію в ньому перевищує евтектичну масову частку на 5 %мас. Якщо швидкість охолодження збільшити ще на порядок, довівши її до 10^6 °C/с, то після гомогенізуючого перегріву розплаву в структурі кристалічних зразків на тлі глобулярної евтектики виразно проявляються первинні дендрити «-твердого розчину, тобто заевтектичний сплав починає кристалізуватися як доевтектичний. Узагальнюючи результати, які отримано при дослідженні впливу гомогенізуючого перегріву розплаву на структуру алюмінієвих сплавів, автори [31] виділяють наступні ефекти такої обробки: значне пересичення твердих розчинів, переміщення евтектичної точки в область більшої концентрації другого компонента, поява квазіевтектичної структури в сплавах заевтектичних складів, перегрупування евтектичних фаз і первинних кристалів та зміна їх морфології. Для металургійної практики має велике значення той факт, що внаслідок незворотності переходу системи з метастабільного мікрогетерогеного

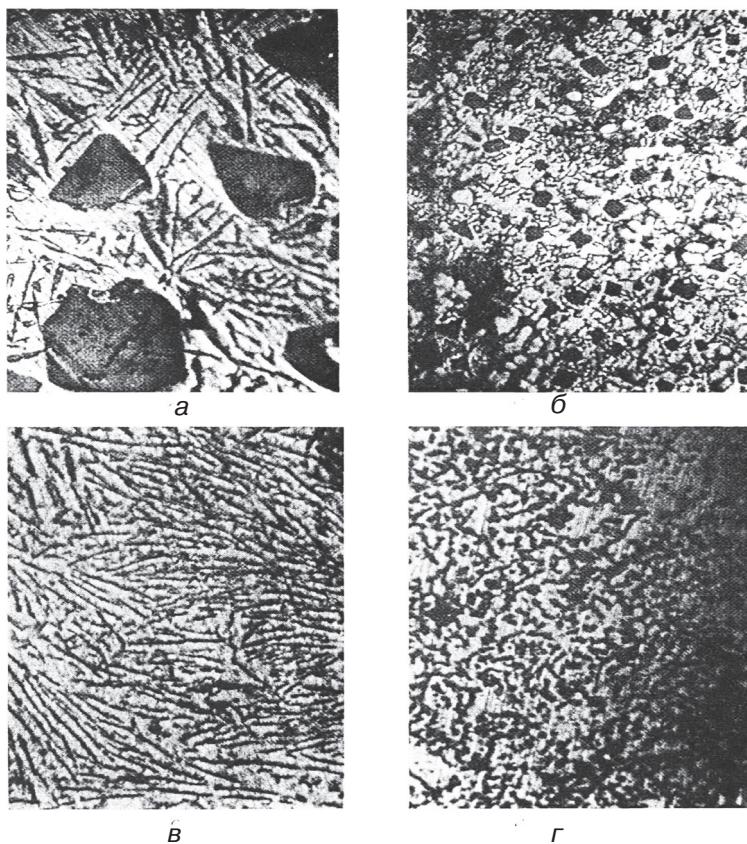


Рис. 2. Структура сплаву Al–17 %, відносна мас. част. Si, який виплавлено без гомогенізуючого перегріву та закристалізовано зі швидкістю 10^2 (а) і 10^5 °C/с (б) та після гомогенізуючої термічної обробки в рідкому стані і кристалізації зі швидкістю 10^2 (в) і 10^5 °C/с (г); $\times 200$

стану в стан істинного розчину, зазначені ефекти виявляються при будь-якій швидкості охолодження гомогенізованого розплаву перед його розливанням. Однак цілком природньо припустити, що найбільш яскраво вони будуть проявлятися після швидкого гартування розплаву, тобто в процесах виробництва аморфних металевих стрічок.

За сучасними уявленнями, які підтверджено численними дифракційними і фізико-хімічними дослідженнями, аморфні сплави в структурному відношенні є мікронеоднорідними. Оскільки ці системи формуються при швидкостях охолодження вихідного розплаву близько 10^6 °C/с, тому їх мікронеоднорідність пов'язують з будовою рідких металевих розчинів. В зв'язку з цим, природними були спроби ряду дослідників простежити зв'язок структури і властивостей аморфних сплавів з температурою виплавки і ступенем однорідності вихідного рідкого сплаву. Оскільки більшість промислово значущих аморфних сплавів розроблено на основі перехідних металів, саме їм приділялася при цьому основна увага. У роботі [33] автори намагалися простежити вплив перегріву над ліквідус на властивості стрічок, не беручи до уваги існування структурних перебудов в розплавах. Діапазон досліджених температур перегріву лежав істотно нижче меж метастабільної мікрогетерогеності цих систем, тому гомогенізації вихідних розплавів в цих дослідах досягти не вдалося.

Автори роботи [34] рідкі сплави системи Fe–В перегрівали вище точки розгалуження температурних залежностей. Їх властивості досліджували методами рентгенівської дифракції та месбауерівської спектроскопії. В результаті показано, що така термічна обробка сприяє формуванню більш розупорядченої аморфної структури. Пізніше В. З. Бенгус і Е. Д. Табачнікова [35] досліджували вплив таких перегрівів на механічні властивості аморфних стрічок і показали, що вони сприяють підвищенню міцності (в деяких випадках більш ніж удвічі) і зміни характеру руйнування з крихкого на пластичний.

У роботі [36, 37] досліджено вплив температурної обробки розплавів на механічні властивості і склоутворюючу здатність сплавів Al₉₁La₅Ni₄ та Al₉₁Ce₅Ni₄. Були одержані температурні залежності їх в'язкості і поверхневого натягу. Результати для першої із зазначених систем наведено на рис. 3. Представлені криві свідчать про незворотну гомогенізацію розплаву при температурі приблизно 875 °C (точка розгалуження на політермах в'язкості) або при ~ 950 °C (точка розгалуження на політермах поверхневого натягу). Автори цієї статті допустили, що після плавлення гетерогенного виливка спочатку руйнуються дисперсні частинки зі складом, який близький до Al₄La та Al₄Ce, що було успадковано від нього. Вони зберігаються тривалий час при невеликих перегрівах над ліквідус і незворотно руйнуються тільки після перегріву системи до 875 °C – 950°C. Така мікрогетерогена структура, на їхню думку, може перешкоджати формуванню аморфного стану.

Після цього було одержано загартовані стрічки після різних термічних обробок розплавів. У першій з них, вихідний рідкий сплав перед гартуванням витримували протягом 5 хв при температурах 800, 875, 1000, 1100 °C. У другій серії їх витримували протягом 10 хв при температурах 1200 °C, а потім 5 хв – при 1000 та 1100 °C. Стрічки, які отримано після обробки розплаву при температурах 800 та 875 °C, виявилися крихкими і кристалічними. Стрічки, що одержано з розплавів, які були загартовані від більш високих температур, були пластичними і аморфними. Отже, гомогенізація розплаву, про яку свідчать результати вимірювання в'язкості і поверхневого натягу, істотно впливає на формування аморфних сплавів на основі алюмінію. Тільки попередній перегрів розплаву вище температури його гомогенізації дозволяє отримати аморфні сплави цієї системи з масовою часткою алюмінію понад 90 %.

Наведені результати свідчать про високу ефективність гомогенізуючого перегріву вихідних розплавів з метою модифікування структури і підвищення якості сплавів в кристалічному або аморфному станах. Отже, щодо узагальнення отриманих даних і до переходу від емпіричного визначення температур

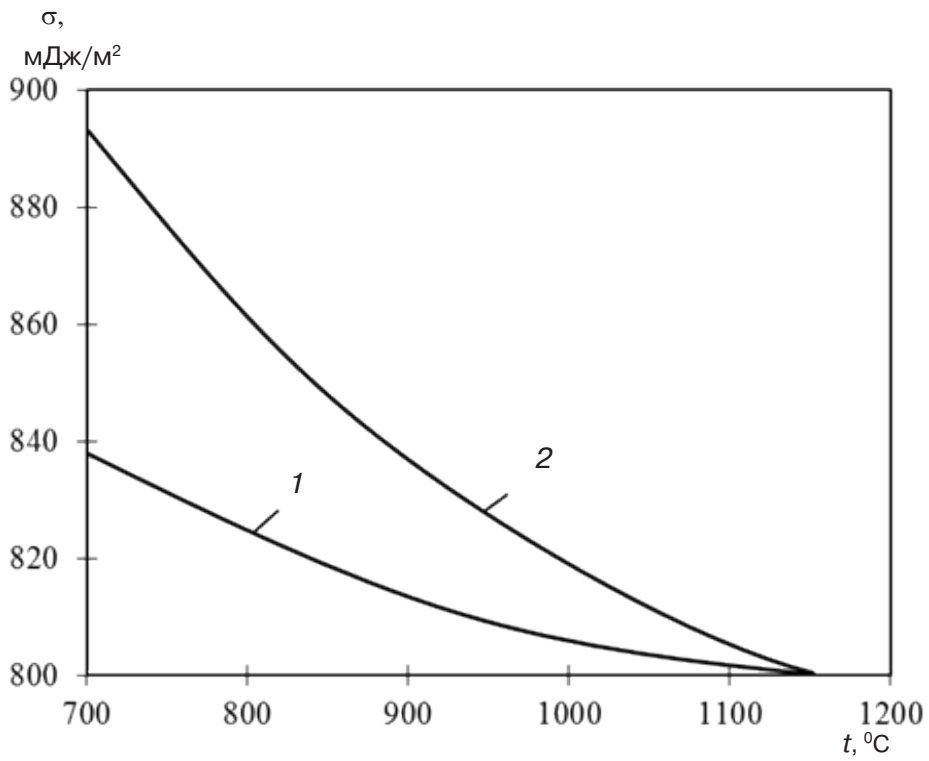
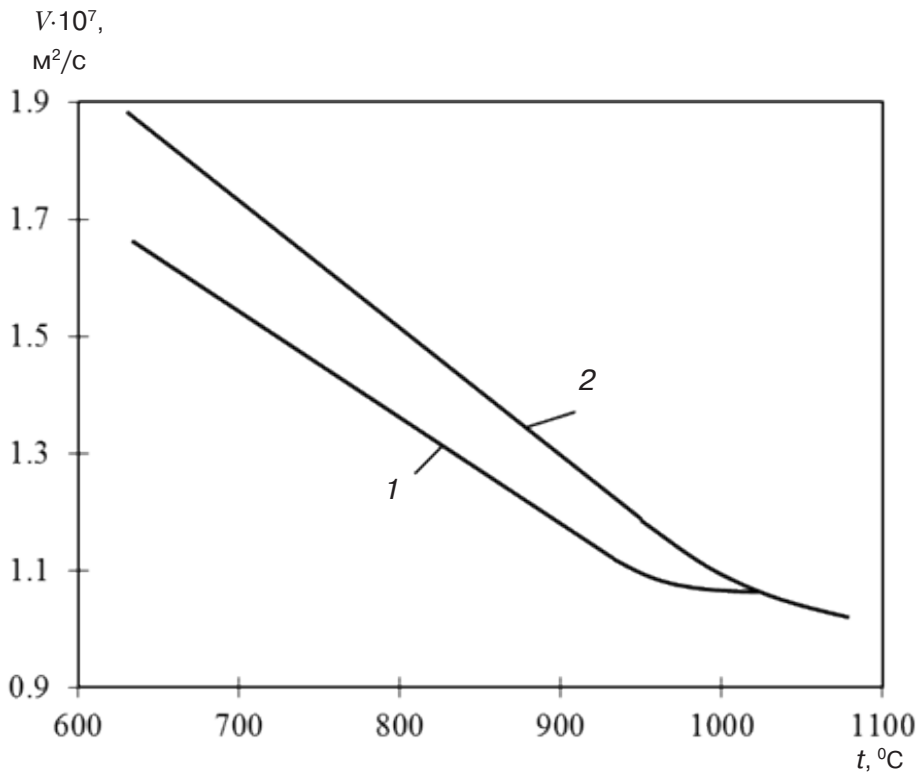


Рис. 3. Температурні залежності кінетичної в'язкості та поверхневого натягу сплаву Al91La5Ni4 при нагріванні (1) та охолодженні (2)

гомогенізації для кожної конкретної композиції до теоретичного розрахунку цих температур для цілих класів сплавів: найбільш серйозна складність такого переходу пов'язана, на нашу думку, з тим, що майже всі наявні результати отримані або на промислових багатокомпонентних сплавах, або на синтезованих в лабораторних умовах зразках, збереження хімічної чистоти яких під час досвідчених плавок не гарантовано. Остання обставина пов'язана зі схильністю їхніх компонентів до окислення, взаємодії з матеріалом тигля і атмосферою, високою летючістю.

Список літератури

- 1 Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1976. 592 с.
- 2 Баум Б. А. Металлические жидкости. М.: Наука, 1979. 120 с.
- 3 Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
- 4 Арсеньев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
- 5 Еланский Г. Н., Еланский Д. Г. Строение и свойства металлических расплавов. М.: МГВМИ, 2006. 228 с.
- 6 Уббелюде А. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 375 с.
- 7 Калашников Е. В. О состоянии бинарной жидкой системы, имеющей точку эвтектики. *Журн. Физической химии*. 1981. Т. 55, вып. 6. С. 1416–1425.
- 8 Калашников Е. В. Концентрационная неустойчивость жидкого состояния бинарных металлических и полупроводниковых систем (эвтектические и другие системы). Ленинград. [60] с. (Препринт 1360. АН СССР: Физико-технический институт им. И. Ф. Иоффе).
- 9 Калашников Е. В. Термодинамически неустойчивые состояния в эвтектических системах. *Журнал технической физики*. 1997. Т. 67, № 4. С. 7–12.
- 10 Попель П. С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания. *Расплавы*. 2005. № 1. С. 22–49.
- 11 Попель П. С. Фазовый переход или распад метастабильных агрегатов. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1985. № 5. С. 34–41.
- 12 Цепелев В. С., Канашков В. В., Баум Б. А. и др. Свойства металлических расплавов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008, Ч. 1. 358 с.
- 13 Цепелев В. С., Канашков В. В., Баум Б. А. Свойства металлических расплавов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008, Ч. 2. 383 с.
- 14 Ершов Г. С., Позняк Л. А. Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1985. 212 с.
- 15 Салпи И. В. Кристаллизация сплавов. Киев: Наукова думка, 1974. 239 с.
- 16 Кожуров В. А. Термодинамика металлургических шлаков: статистическая термодинамика ионных растворов и применение ее к металлургическим шлакам. Свердловск, Металургиздат, 1955. 164 с.
- 17 Вертман А. А., Самарин А. М. Методы исследования свойств металлических расплавов. М. Наука, 1969. 197 с.
- 18 Гельд П. В., Баум Б. А., Петрушевский М. С. Расплавы ферросплавного производства. М.: Металлургия, 1973, 288 с.
- 19 Блейкмор Дж. Физика твердого состояния: пер. с англ. М.: Металлургия, 1972, 488 с.
- 20 Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1982. 376 с.

- 21 Попель С. И., Спиридонов М. А., Жукова Л. А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах по данным электроннографии. Екатеринбург: УГТУ: УПИ, 1997. 384 с.
- 22 Клячко Ю. А. Опыт коллоидно-химического исследования металлов. М.: Из-во Академии им. К. Е. Ворошилова, 1935. 92 с.
- 23 Вертман А. А. Микрогетерогенность металлических расплавов и проблема регулирования свойств отливок. *Физика и химия обработки материалов*. 1967, № 3. С. 132–141.
- 24 Вертман А. А., Самарин А. М., Якобсон А. М. О строении жидких эвтектик. Известия АН СССР. ОТН. *Металлургия и топливо*. 1960, № 3. С. 17–21.
- 25 Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 157 с.
- 26 Залкин В. М. О двух теориях начальной стадии контактного плавления. *Расплавы*. 2004. № 2. С. 93–95.
- 27 Залкин В. М. О микрогетерогенном строении эвтектических сплавов (растворов) в жидком состоянии. *Журнал физической химии*. 2005. Т. 79. № 4. С. 763–765.
- 28 Попель П. С., Баум Б. А. Термодинамический анализ одной из причин металлургической наследственности. Известия АН СССР. *Металлы*. 1986. № 5 С. 47–51.
- 29 Попель П. С., Демина Е. Л. Анализ процесса взаимного растворения жидкостей с ограниченной смешиваемостью. *Журнал физической химии*. 1986. Т. 60, № 7. С. 1602–1606.
- 30 Баум Б. А. Металлические жидкости. М.: Металлургия, 1984, 208 с.
- 31 Brodova I. G., Popel P. S., Eskin G. I. Liquid Metal Processing: Applications to Aluminum alloys Production. Taylor Francis, London and New York.
- 32 Бродова И. Г., Попель П. С., Есин Е. О. и др. Морфологические особенности структуры и свойства заэвтектического силумина. *Физика металлов и металловедение*. 1998. 65. вып. 6, С. 1149–1154.
- 33 Lovas A., Hargital C. Crystallization kinetics of metallic glasses. *J. Magn. Mat.* 1980. V. 19, P. 168–173.
- 34 Цепелев В. С., Рыженко Б. В., Колотухин Э. В. / В сб.: Труды VI Всесоюз. к-ции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Свердловск. 1986, С. 90.
- 35 Bengus V. Z., Tabachnikova E. D., Duhaj P. and Ocelik V. Low temperature mechanical properties of metallic glasses connection with structure. *Materials Science and Engineering: A*. 1997. V. 226–228, P. 823–832.
- 36 Manov V., Rubstein A., Voronel A., Popel P., Vereshagin A. Effect of melt temperature on the electrical resistivity and crystallization temperature of Al91La5Ni4 and Al91Ce5Ni4 amorphous alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 1994. V. 179–180, P. 91–94.
- 37 Soifer L., Korin E. Effect of heating rate on crystallization kinetics of amorphous Al91La5Ni4 alloys by DSC. *J. Thermal Analysis and Colorimetry*. 1999. V. 56, P. 437–446.

Надійшла 05.10.2022

References

- 1 Frenkel, Ya. I. (1976) Kinetic Theory of Liquids. M.: Nauka, 592 p. [in russian].
- 2 Baum, B. A. (1979) Metallic Liquids. M.: Nauka, 120 p. [in russian].
- 3 Wilson, D. R. (1972) Structure of liquid metals and alloys. M.: Metallurgiya, 247 p. [in russian].
- 4 Arsentev, P. P. and Koledov, L. A. (1976) Metal melts and their properties. M.: Metallurgiya, 376 p. [in russian].
- 5 Elansky, G. N., Elansky, D. G. (2006) Structure and properties of metal melts. Moscow: MGVMi, 228 p. [in russian].
- 6 Ubbelode A. (1982) Molten state of matter. M.: Metallurgiya, 375 p. [in russian].
- 7 Kalashnikov, E. V. (1981) On the state of a binary liquid system with a eutectic point. *Journal. Physical chemistry*. Vol. 55, no. 6. P. 1416–1425. [in russian].

- 8 Kalashnikov E. V. Concentration instability of the liquid state of binary metal and semiconductor systems (eutectic and other systems). Leningrad. [60] p. (Preprint 1360. USSR Academy of Sciences: I. F. Ioffe Physical-Technical Institute). [in russian].
- 9 Kaloshnikov, E. V. Thermodynamically Unstable States in Eutectic Systems. *Journal of Technical Physics*. 1997. V. 67, No. 4. P. 7–12. [in russian].
- 10 Popel, P. S. (2005) Metastable microheterogeneity of melts in systems with eutectic and monotectic and its effect on the alloy structure after solidification. *Melts*. No. 1. P. 22–49. [in russian].
- 11 Popel, P. S. (1985) Phase transition or decay of metastable aggregates. *Izv. universities. Ferrous metallurgy*. No. 5. P. 34–41. [in russian].
- 12 Tsepelev, V. S., Kanashkov, V. V., Baum, B. A. et al. (2008) Properties of metallic melts. Ekaterenburg: USTU–UPI. Part 1. 358 p. [in russian].
- 13 Tsepelev, V. S., Kanashkov, V. V. and Baum, B. A. (2008) Properties of Metal Melts. Ekaterenburg: USTU–UPI. Part 2. 383 p. [in russian].
- 14 Ershov G. S. Poznyak L. A. (1985) Microheterogeneity of metals and alloys. M.: Metallurgiya, 212 p. [in russian].
- 15 Salpi I. V. (1974) Crystallization of alloys. Kyiv: Naukova Dumka, 239 p. [in russian].
- 16 Kozhurov V. A. (1955) Thermodynamics of metallurgical slags: statistical thermodynamics of ionic solutions and its application to metallurgical slags. Sverdlovsk, Metalurgizdat, 164 p. [in russian].
- 17 Vertman A. A., Samarin A. M. (1969) Methods for studying the properties of metal melts. M. Nauka, 197 p. [in russian].
- 18 P. V. Geld, B. A. Baum, and M. S. Petrushevsky (1973) Melts of ferroalloy production. Moscow: Metallurgy, 288 p. [in russian].
- 19 Blakemore J. (1972) Solid State Physics: Per. from English. Moscow: Metallurgy, 488 p. [in russian].
- 20 G. S. Ershov and Yu. B. Bychkov (1982) Physical and Chemical Bases of Rational Alloying of Steels and Alloys. M.: Metallurgiya, 376 p. [in russian].
- 21 S. I. Popel, M. A. Spiridonov, and L. A. Zhukova (1997) Atomic Ordering in Melted and Amorphous Metals According to Electron Diffraction Data. Ekaterneburg: USTU: UPI, 384 p. [in russian].
- 22 Klyachko Yu. A. (1935) Experience of colloid-chemical study of metals. M.: From the Academy. K. E. Voroshilova, 92 p. [in russian].
- 23 Vertman A. A. (1967) Microheterogeneity of metal melts and the problem of regulating the properties of castings. *Physics and chemistry of material processing*. No. 3, pp. 132–141. [in russian].
- 24 A. A. Vertman, A. M. Samarin, and A. M. Yakobson (1960) On the Structure of Liquid Eutectics. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. REL. Metallurgy and fuel*. No. 3, pp. 17–21. [in russian].
- 25 V. M. Zalkin (1987) Nature of eutectic alloys and the effect of contact melting. M.: Metalurgy, 157 p. [in russian].
- 26 V. M. Zalkin (2004) On two theories of the initial stage of contact melting. *Melts*. No. 2. P. 93–95. [in russian].
- 27 V. M. Zalkin (2005) On the microheterogeneous structure of eutectic alloys (solutions) in liquid state, *At. Journal of Physical Chemistry*. V. 79. No. 4. P. 763–765. [in russian].
- 28 Popel P. S., Baum B. A. (1986) Thermodynamic analysis of one of the causes of metallurgical heredity. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Metals*. No. 5. P. 47–51. [in russian].
- 29 Popel P. S., Demina E. L. (1986) Analysis of the process of mutual dissolution of liquids with limited miscibility. *Journal of Physical Chemistry*. V. 60, No. 7. P. 1602–1606. [in russian].
- 30 Baum B. A. (1984) *Metallic Liquids*. Moscow: Metallurgy, 208 p. [in russian].

- 31 Brodova I. G., Popel P. S., Eskin G. I. (2002) Liquid Metal Processing: Applications to Aluminum alloys Production. Taylor Francis, London and New York. 269 p.
- 32 Brodova I. G., Popel P. S., Esin E. O. et al. (1998) Morphological features of the structure and properties of hypereutectic silumin. Physics of metals and metallurgy, 65, issue. 6, pp. 1149–1154. [in russian].
- 33 Lovas A., Hargital C. (1980) Crystallization kinetics of metallic glasses. J. Magn. Mat. V. 19, P. 168–173.
- 34 Tsepelev, V. S., Ryzhenko, B. V. and Kolotukhin, E. V. (1986) In Proceedings of the VI All-Union. conf-tion "Structure and properties of metal and slag melts". Sverdlovsk. p. 90. [in russian].
- 35 Bengus V. Z., Tabachnikova E. D., Duhaj P. and Ocelik V. (1997) Low temperature mechanical properties of metallic glasses connection with structure. *Materials Science and Engineering: A*. V. 226–228, P. 823–832.
- 36 Manov V., Rubstein A., Voronel A., Popel P., Vereshagin A. (1994) *Effect of melt temperature on the electrical resistivity and crystallization temperature of Al91La5Ni4 and Al91Ce5Ni4 amorphous alloys*. *Materials Science and Engineering: A*. V. 179–180, P. 91–94.
- 37 Soifer L., Korin E. (1999) Effect of heating rate on crystallization kinetics of amorphous Al91La5Ni4 alloys by DSC. *J. Thermal Analysis and Colorimetry*. V. 56, P. 437–446.

Received 05.10.2022

A. M. Verkhovliuk, *Dr. Sci. (Engin.). Professor. Head of Departament;*

e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com, ORCID: 0000-0002-2670-4052

O. A. Shcheretsky, *Dr. Sci. (Engin.). Senior Research Scientist; e-mail: 07shch@i.ua*

Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

MODERN IDEAS ABOUT THE MICRONHOMOGENEOUS STRUCTURE OF METAL MELTS (OVERVIEW)

The review examines the question of modern ideas about the structure of metal melts in a wide temperature-concentration interval. The existing theories and models of their micro-inhomogeneous structure, namely quasi-chemical, cluster, and colloid, are presented. The quasi-chemical theory takes into account the arrangement of atoms in a metallic liquid, i.e., it is believed that the probability of atoms of the 1st and 2nd grade in one of the two neighboring places is different. It is based on comparing the probabilities of different ways of filling neighboring places. A cluster is a microgrouping of atoms that preserve a certain close-range order in their mutual arrangement and which are united by a general oscillatory movement of the entire grouping and at the same time half connected at any moment with the entire mass of matter in a given volume. Elements of disorder in this model of metal melts are introduced by the movement of activated atoms, thermal fluctuations, and diffusion displacements of clusters, which are associated with the movement of clusters, periodic formations and closing of intercluster gaps, and relaxation displacements of atoms in the middle of clusters, which are associated with thermal fluctuations. The colloidal model was formulated to explain the micro-heterogeneity of eutectic systems. According to this theory, the microheterogeneity observed after melting the sample is due to the long-term existence of microregions in the melt, which are a legacy of the chemically inhomogeneous initial casting, which is enriched with various components. These regions are considered as dispersed particles and the melt is considered as a microheterogeneous system consisting of dispersed and dispersed phases. The microheterogeneous state of the melt was distinguished by the presence of an interfacial surface that separates the inclusion from the main melt. The work also presents results that confirm the fact that amorphous alloys are structurally microinhomogeneous. Since these systems are formed at cooling rates of the initial melt of about 106 °C/s, their micro-heterogeneity is associated with the structure of liquid metal solutions.

Keywords: *micro-heterogeneity, metal melt, models, amorphous alloys.*