

Физико-механические свойства модифицированных магниевых сплавов с кластерообразующей структурой расплава

В. Г. Ткаченко, А. А. Щерецкий, А. А. Абрамов, А. Н. Малка,
А. С. Вовчок

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

Представлены результаты прецизионных измерений слабых тепловых эффектов, вызванных экзо- и эндотермическими реакциями образования и распада кластеров в расплавах металлических систем Mg—Ba, Mg—Al—Ca—Y, Gd и Mg—Al—Ca—Mn, Ti. Показано, что модифицирование кластерной структуры расплавов наночастицами Al₃Zr повышает прочностные характеристики и удваивает долговечность сплавов на основе магния.

Ключевые слова: тепловой эффект, расплав, кластер, модифицирование, длительная прочность.

Введение

Структурные превращения в металлических расплавах и кластерные модели в физике жидкого состояния в последние годы становятся объектом интенсивных исследований по смежным направлениям металлургии, физической химии, металлофизики и физического материаловедения [1—4]. Начиная с работы Дж. Д. Бернала [5] в мировой литературе предпринимались неоднократные попытки исследовать природу расплава в рамках физических и математических моделей для создания общей теории жидкого состояния [5—9].

Термин "кластер", введенный А. Убеллоде [10], лучше других определений отображает физическую сущность этих атомных группировок со всеми признаками ближнего порядка. По данным ЯМР установлено [11], что в жидких металлах существуют атомные группировки с продолжительностью жизни ($\tau \sim 10^{-7}$ с) на семь порядков большей по сравнению с периодом тепловых колебаний ($\tau \sim 10^{-14}$ с).

Кластерная модель является первой удачной попыткой наглядного физического описания структуры металлических жидкостей, прежде всего, благодаря рентгеновским исследованиям [12, 13]. Существование кластерной структуры металлических расплавов, в том числе алюминия и магния, подтверждается прямыми методами высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии и нейтронографии. По данным рентгеноструктурного анализа, ближний порядок в атомных группировках кластеров характеризуется структурным множителем, вычисленным из функций парной корреляции (интенсивных модуляций Лауэ-фона между брэгговскими пиками). Обнаружение максимума структурного фактора (при 19 nm^{-1}) методами нейтронной дифракции считается прямым экспериментальным

© В. Г. Ткаченко, А. А. Щерецкий, А. А. Абрамов, А. Н. Малка,
А. С. Вовчок, 2013

доказательством существования химического ближнего порядка в жидких сплавах систем Cu—Ti и Ni—Ti [14].

Возможность исследования термодинамических свойств, таких, например, как энтальпия, достаточно чувствительных к ближнему порядку и локализации химической связи [13, 15], является основным преимуществом калориметрических (ДТА-ДСК) исследований кластерной структуры металлических расплавов. Кроме того, высокотемпературная калориметрия позволяет по экзо- и эндотермическим реакциям зафиксировать и проанализировать микроструктурные превращения, вызванные образованием и распадом атомных группировок — кластеров в широком интервале температур и концентраций легирующих элементов.

В связи с этим основная цель настоящей работы — исследовать принципиальную возможность теплофизического анализа кластерной структуры расплавов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), получить дополнительную информацию о структуре ближнего порядка в жидких металлических магниевых сплавах и проверить, по возможности, гипотезу о генетической связи структур ближнего порядка расплавов и их твердых растворов. Далее представляется целесообразным оценить эффект модифицирования расплавов для управления кластерной структурой и дальнейшего повышения прочностных характеристик магниевых сплавов. В работе предпринята первая попытка физической интерпретации полученных результатов.

Методика эксперимента

Слитки магния (чистотой 99,6%) и их сплавов (с добавками Ba, Ca, Mn, Y, Gd, Ti) получены с использованием традиционной технологии плавки (с донным разливом в массивный медный кокиль). Легирующие элементы введены с помощью лигатуры, синтезированной модифицирующими добавками (Ba, Gd, Ti) в индукционной плавильной установке в защитной среде высокочистого аргона. Для нанодисперсного упрочнения и модифицирования наночастицами Al_3Zr магниевого сплава системы Mg—Al готовили лигатуру в виде порошковой композиции Al (с наноразмерным Zr), которая дает возможность после теплой экструзии получить наноразмерные включения интерметаллидов Al_3Zr (20—150 нм) (рис. 1).

Тепловые эффекты, вызванные изменением кластерной структуры ближнего порядка в жидких металлах и их сплавах при различных температурах перегрева, измерены методами ДСК на термоанализаторе STA4491F. Калориметрические измерения проведены в интервале температур 25—1100 °C с линейной скоростью нагрева 20 °C/мин. Для идентификации слабых тепловых эффектов усовершенствована методика проведения экспериментов [16], которая позволяет повысить точность измерений энтальпии ΔH_i до 0,01 Дж/г. Поэтому слабые тепловые эффекты четко фиксируются и воспроизводятся при повторных экспериментах.

Чтобы исключить возможное влияние технологически неравновесной кристаллизации, сплавы систем Mg—Al—Ca—Y, Gd и Mg—Al—Ca—Mn, Ti подвергали нескольким переплавам. Кроме того, чтобы исключить возможное влияние изменения теплоемкости при перегревах расплавов, ДСК кривые нагрева и охлаждения снимали многократно (7—8 раз). При этом исследована форма кривых нагрева и охлаждения (для сравнения).

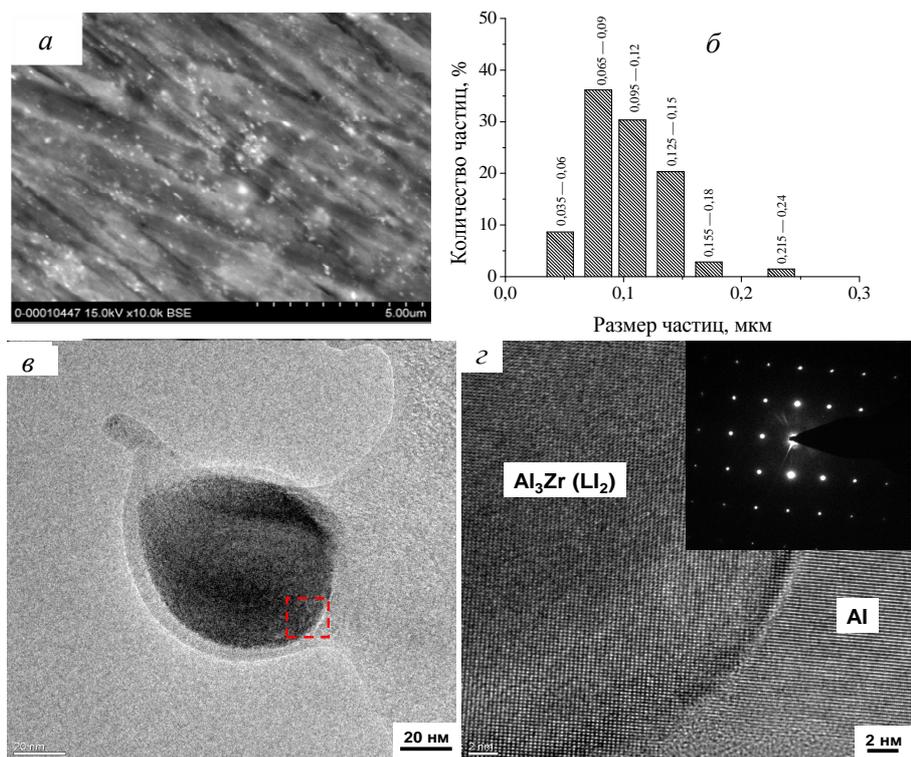


Рис. 1. Микрофотография РЭМ нанодискретной лигатуры (а) и диаграмма распределения интерметаллидных частиц Al_3Zr по размерам (б); картина электронной микродифракции интерметаллидных частиц Al_3Zr с кубической решеткой типа L1_2 и с изображениями выбранных участков высокого разрешения (в, з).

Вместе с тем магний (его сплавы) — сложный объект для ДСК исследований из-за высокой упругости пара и наличия незначительного, но неконтролируемого количества сопутствующих или технологически неизбежных примесных атомов. По литературным данным [17], при охлаждении магниевых сплавов в процессе измерений их структурно-чувствительных параметров возможен распад первичного α -твердого раствора, который вызывает гистерезис кривых нагрева и охлаждения, особенно при низких температурах. И именно в этой области теплоемкость $c_p(T)$ может оказаться наиболее чувствительной к формированию/изменению ближнего порядка в кристаллической структуре твердого раствора. Поэтому, чтобы повысить достоверность представленных результатов, основные усилия в работе были сосредоточены на высокотемпературных ДСК кривых, измеренных при различных температурах перегрева T_n . Термофизические измерения для расплавов металлических систем $\text{Mg—12,5Al—1,4Ca—0,28Mn—0,1Ti}$ и $\text{Mg—12,5Al—1,4Ca—0,28Mn—0,2Y—0,3Gd}$ с высокой точностью проведены в широком интервале температур перегрева расплава.

Поскольку структуру ближнего порядка на самых ранних стадиях распада твердого раствора нельзя идентифицировать методами рентгеновской дифрактометрии из-за отсутствия дифракционных эффектов [12], в работе использованы другие наиболее структурно-чувствительные

методы исследования изменений дефектной структуры металлических кристаллов, в том числе внутреннее трение и электронная микроскопия. Исследования тонкой структуры, дополненные картинами электронной микродифракции, а также наблюдения поверхности разрушения (после длительных испытаний) проведены по методикам ПЭМ и РЭМ, детально описанным в работах [13, 18].

Экспериментальные результаты и их обсуждение Исследование кластерного строения расплавов методом ДСК

Принципиальная возможность формирования кластерной структуры в расплавах и областях предплавления металлов впервые выявлена методами цифрового ДТА в лаборатории Центра технологий наносистем ВГУ (г. Воронеж, РФ). Анализ временной эволюции интенсивности флуктуаций теплоты диссипации по данным ДТА с высокой точностью указывает на наличие неравновесного перехода в мезоскопических областях пред- и постплавления и образование нанокластеров размером 3—5 нм при определенных кинетических и термодинамических условиях [5].

Площадь ДСК пика на калориметрической кривой (рис. 2 и 3) соответствует количеству энергии, поглощенной или выделенной в процессе превращения, и при линейной скорости нагрева является функцией температуры. При этом тепловой поток, генерированный в процессе превращения, прямо пропорционален скорости превращения, а площадь ДСК пика — энтальпии превращения (теплоте реакции) ΔH_i .

По данным работы [19], температуры ДСК пиков соответствуют максимальной скорости генерирования тепловой энергии. ДСК термограммы расплавов дают возможность связать энергию, затраченную на образование атомных связей в металлической жидкости и выделяемую в виде тепловой энергии, с экзотермическими реакциями, ответственными за формирование кластерной структуры ближнего порядка. Вместе с тем энергия, затраченная на разрыв атомных связей и поглощенная в процессе растворения атомных группировок, связывается с эндотермическими реакциями, ответственными за распад кластерной структуры ближнего порядка. Поэтому экзотермические ДСК пики наблюдаются при температурах перегрева на 30—50 °С выше линии ликвидуса, а эндотермические пики — при более высоких температурах (рис. 2 и 3).

Форма ДСК кривых при нагреве и охлаждении расплавов систем Mg—Al—Ca—Y, Gd и Mg—Al—Ca—Mn, Ti не изменяется, что указывает на макроскопическую однородность этих расплавов, исключаящую дорастворение легирующих элементов. Вместе с тем на ДСК кривых нагрева (рис. 2 и 3) выше линии ликвидуса наблюдаются небольшие знакопеременные пики, вызванные экзо- и эндотермическими реакциями с малой удельной энтальпией $\pm\Delta H_i$. Измеренные (с точностью 0,01 Дж/г) энтальпии (теплот реакций) (0,02—0,25 Дж/г) (табл. 1) для обнаруженных слабых тепловых эффектов оказываются на три порядка ниже теплот плавления (234,1—255,6 Дж/г) и кристаллизации этих сплавов (243,1—254,8 Дж/г). При этом степень переохлаждения расплава перед кристаллизацией в условиях формирования кластерной структуры уменьшается с 9,8 до 4 °С.

На ДСК кривых плавления сплава системы Mg—Al—Ca с добавками Y и Gd (рис. 2, а) при перегревах до 650 °С наблюдаются ДСК знакопере-

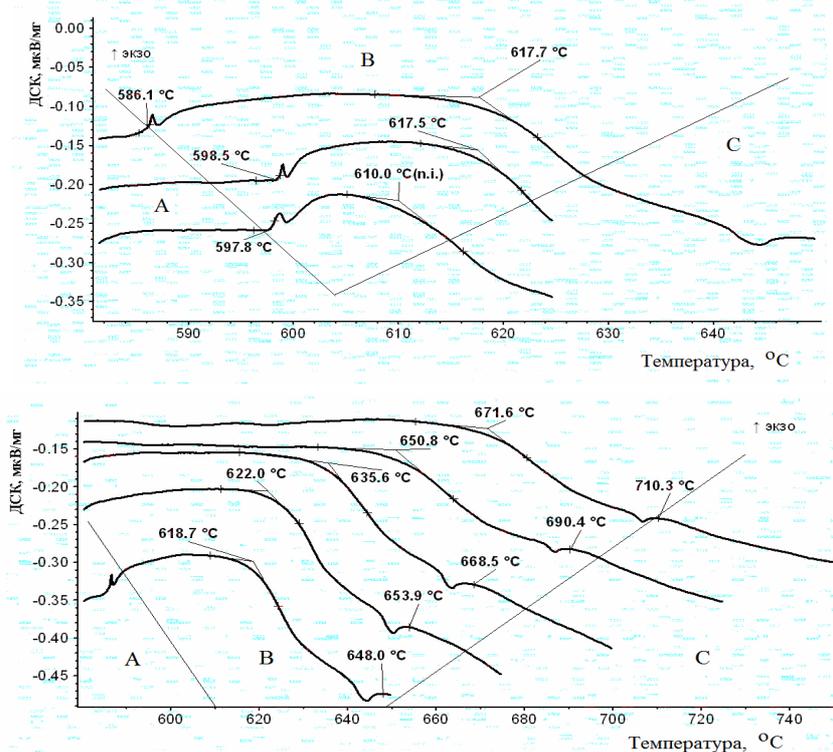


Рис. 2. ДСК кривые плавления сплава Mg—12,5Al—1,4Ca—0,3Y—0,2Gd: *a* — переплавы 1—3; *б* — переплавы 4—7.

менные пики, которые характеризуют тепловые эффекты выделения и поглощения тепла из-за растворения кристаллизуемых кластеров ($K_{кр}$) и образования переходных кластеров ($K_{кр} \rightarrow K_{п}$) с теплотой растворения 0,02—0,05 Дж/г. С повышением температуры перегрева расплава зона существования кристаллизуемых кластеров $K_{кр}$ быстро сужается, а переходных кластеров — расширяется, в том числе за счет повышения температуры гомогенизации.

На кривых термического анализа для многокомпонентных сплавов Mg—Al, Ca, Y, Gd и Mg—Al, Ca, Mn, Ti (рис. 2, *a*, *б*, рис. 3) выше температуры ликвидуса наблюдаются экзотермические пики с малой

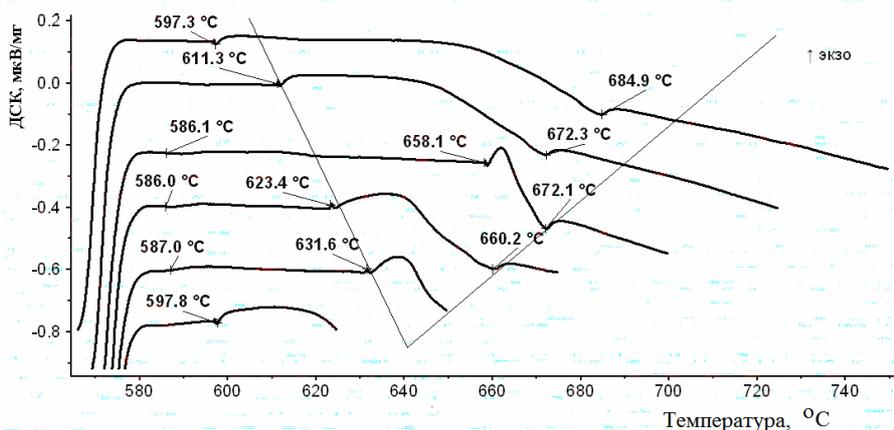


Рис. 3. ДСК кривые плавления сплава Mg—12,5Al—1,4Ca—0,28Mn—0,1Ti.

Т а б л и ц а 1. Теплофизические характеристики жидкого состояния сплава Mg—12,5Al—1,4Ca—0,3Y—0,2Gd

Номер переплава	$T_{\text{перегрева}}, ^\circ\text{C}$	$T_1^*, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_r, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_A, \text{Дж/г}$	$\Delta H_B, \text{Дж/г}$
1	625	597,8	610,0	—	0,05	—
2	625	598,5	617,5	—	0,02	—
3	650	586,1	618,7	648,0	0,03	0,24
4	675	584,4	622,0	653,9	—	0,24
5	700	—	635,0	668,5	—	0,25
6	725	—	650,8	690,4	—	0,1
7	750	—	671,6	710,3	—	0,1

* T_1 — температура разрушения кристаллизующихся кластеров; T_2 — температура начала разрушения переходных кластеров; T_r — температура гомогенизации расплава, выше которой в расплаве существуют только кластеры, характерные для жидкого состояния; ΔH_A — теплота растворения кристаллизующихся кластеров; ΔH_B — теплота разрушения переходных кластеров.

удельной энтальпией, которая, в частности, для сплава Mg—Al, Ca, Y, Gd изменяется в пределах 0,02—0,05 ($\pm 0,01$) Дж/г (рис. 2) при низких температурах и 0,1—0,24 Дж/г, и эндотермические пики при более высоких температурах перегрева (рис. 2, табл. 1).

Экзотермические ДСК пики могут иметь место при любой критической температуре выше линии ликвидуса L, однако ДСК анализ расплава (после нескольких переплавок) указывает на существование различных состояний кластерной структуры атомной жидкости, условно разграниченных областями А, В и С (рис. 2). Область А представляет собой область устойчивого состояния высокоорганизованных кристаллизующихся кластеров, которые локализуются при температурах постплавления (на 30—50 $^\circ\text{C}$ выше линии ликвидуса) и становятся центрами кристаллизации. При более высоких температурах перегрева формируется зона некристаллизующихся кластеров. Образование и растворение этих кластеров (область В) подтверждаются появлением знакопеременных ДСК пиков, вызванных экзо- и эндотермическими реакциями, область С — зона гомогенного расплава. При еще более высоких температурах перегрева происходит полное растворение исследованных кластеров, на что указывает появление эндотермических пиков на ДСК кривых (рис. 2).

Таким образом, удается получить важную информацию об изменении кластерной структуры металлической жидкости в широком интервале температур перегрева для указанных жидких сплавов. По данным работы [20], при небольших перегревах выше температуры ликвидуса в расплаве образуются кластеры, по структуре близкие к кристаллической фазе, а при более высоких перегревах они трансформируются в некристаллизующие структуры. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии в исследованных нами металлических системах также выявляются две основные разновидности* нанокластеров (табл. 1).

*Короткоживущие (на промежуточных стадиях) кластеры, которые не фиксируются методами ДСК, исключаются из рассмотрения.

- Кристаллизуемые кластеры ($K_{кр}$) со структурой ближнего порядка, близкой к структуре кристаллической матрицы. В этом случае они снижают температуру переохлаждения (до 2—4 °С) и становятся зародышами кристаллизации, которая развивается с высокой скоростью по кластерному механизму, и могут быть разрушены при соответствующем перегреве расплава.

- Некристаллизуемые кластеры ($K_{нкр}$) со структурой, которая формируется с более высокими энергетическими затратами (до 0,25 Дж/г). Они не могут кристаллизоваться без структурной перестройки и поэтому увеличивают степень переохлаждения расплава перед кристаллизацией.

Более сложная кластерная структура расплава Mg—12,5Al—1,4Ca—0,28Mn—0,1Ti отличается от кластерной структуры расплава Mg—12,5Al—1,4Ca—0,3Y—0,2Gd следующими существенными признаками:

при низких температурах (560—640 °С) в этом расплаве формируются две области кристаллизации кластеров ($K_{кр1}$ и $K_{кр2}$) с различной структурой ближнего порядка, близкой к структуре кристаллического сплава, то есть не требующей атомной перегруппировки и изменений плотности упаковки (рис. 3);

термическая стойкость кластеров — зародышей кристаллизации в этом случае значительно выше, чем в магниевом сплаве с добавками Y и Gd.

Таким образом, кластеры, близкие по структуре к кристаллическому сплаву, являются зародышами, которые повышают скорость и температуру начала кристаллизации. При более высоких температурах перегрева они трансформируются в некристаллизуемые кластеры и требуют значительной атомной перестройки, а также изменений плотности упаковки для формирования структуры ближнего порядка кристаллического сплава (область В). При дальнейшем перегреве они могут быть разрушены до кластеров, характерных для гомогенного расплава (область С). Переходы между кластерами $K_A \rightarrow K_B \rightarrow K_C$ активируются при повышении температуры расплава.

Кластеризация кристаллической структуры α -твердых растворов

Термическая стабильность эвтектики обеспечивается химическим равновесием двух фаз, то есть выравниванием химического потенциала на межфазной поверхности. Поэтому наблюдаемые в доэвтектических сплавах основные закономерности кристаллизации определяются структурным состоянием и термическими свойствами первичного α -твердого раствора [9, 18].

Кластерная структура расплава Mg—2,1Ba, разработанного сотрудниками ИПМ НАНУ для фотоэмиссионной электроники [18], обнаружена специалистами Центра технологии ВГУ. Эти исследования продолжены в серии работ [17, 18], доказавших по экзотермическим реакциям генетическую связь кластерной структуры этого расплава и α -Mg твердого раствора, обусловленную введением кластерообразующего элемента Ba, который образует кластеры $Mg_{16}Ba_2$ с устойчивой электронной структурой ($n = 2, 8, 18$). Важно подчеркнуть, что размеры "жидких" кластеров, вычисленные Frenkel-Hight методом по данным цифрового дифференциального термического анализа Mg и Mg—2,1Ba, составляют 1,5—8 нм, а размеры "твердых" кластеров, по данным ПЭМ, не превышают 8 нм при плотности 10^{10} см^{-2} [18].

Данные внутреннего трения подтверждают формирование локального ближнего порядка в этих так называемых открытых системах с частично нарушенным дальним порядком. Кластер, как кристаллоподобная атомная группировка, проявляется на мезоскопическом уровне (коллективных взаимодействий) в результате искажения кристаллической решетки (дефектами) и нарушения порядка упаковки [12].

Структурный (кластерный) переход развивается во времени и усиливается с температурой превращения, что подтверждается кинетическими кривыми — изотермами при 150 и 400 °С (рис. 4).

В стабильной ГПУ решетке α_2 -Mg промежуточные состояния нанокластера постепенно теряют устойчивость в поле циклических напряжений и в результате близкодействующего упорядочения трансформируются в нанокластер $Mg_{16}Ba_2$ с ГПУ кристаллоподобной структурой ближнего порядка, которая является, по существу, слабым искажением ГПУ решетки α_2 -Mg (в условиях равновесия эвтектики α_2 Mg— $Mg_{17}Ba_2$ и кластера $Mg_{16}Ba_2$). На начальных участках изотерм при 150 и 400 °С наблюдаются максимумы, амплитуда и температурное положение которых определяются кинетикой распада α -Mg твердых растворов. По данным механической спектроскопии и амплитудно-независимого внутреннего трения (рис. 4), в системе Mg—Ba обнаружены две стадии формирования кластерной структуры ближнего порядка: образование парных дефектов — первичных нанокластеров Ba_n —избыточная вакансия V_i при 150 °С и образование нанокластеров $Mg_{16}Ba_2$ при 400 °С.

Поэтому в рассматриваемых металлических системах с распределенными параметрами, то есть с бесконечно большим числом степеней свободы, кластеризация структуры α -Mg твердого раствора сопровождается образованием зародышей первичных кластеров Ba—избыточная вакансия ($n = 2$) и их ростом (по механизму самоорганизации Mg_6Ba_2 в недрах твердого раствора) через метастабильные состояния ($n = 8$) до кластера $Mg_{16}Ba_2$ ($n = 18$) (рис. 4). Под действием приложенного циклического напряжения сдвиг по фазе между напряжением и деформацией обеспе-

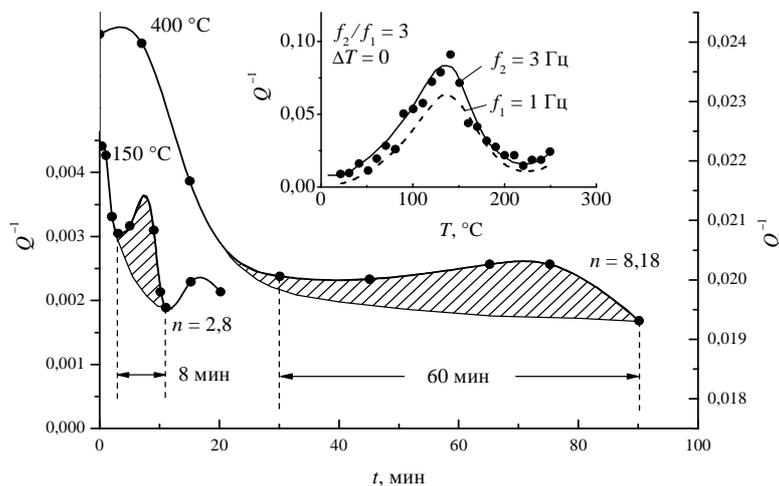


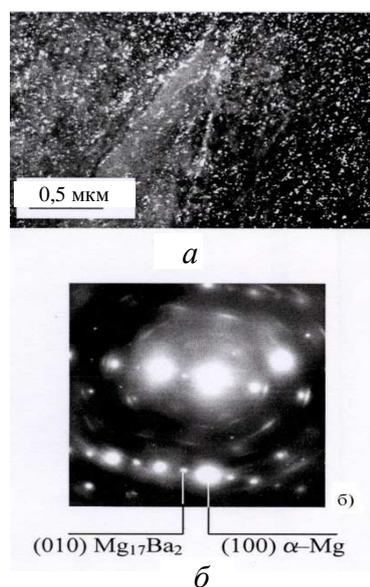
Рис. 4. Кинетические кривые-изотермы амплитудно-независимого внутреннего трения $\Delta_{\text{ЛНВТ}}$ для сплава Mg—2,1Ba. Вставка: дискретный температурный спектр внутреннего трения Q^{-1} при двух частотах свободного затухания колебаний ($f_1 = 1$ и 3 Гц).

чивается структурной перестройкой и движением "стенок" кластеров. Устойчивая электронная структура валентной зоны, сформированная в кластерах Mg_nBa_m в результате гибридизации s -, p -электронных состояний магния и d -электронных состояний атомов бария, и создание "оболочечной" структуры кластера ($n = 2, 8, 18, \dots$) ликвидируют минимум на кривой плотности состояний $N(E)$ и повышают квантовый выход фотоэмиссии в УФ-области спектра на 2—3 порядка [18]. Барий в эмиссионно-активных системах ГПУ Mg — Ba вызывает резкое поглощение лазерного УФ-излучения, если плотность упаковки нанокластеров (квазиинтерметаллидов $Mg_{16}Ba_2$) размером 8—10 нм достигает 10^{12} м^2 (рис. 5, *a*).

Если из нанокластеров при 400 °С вырастить дисперсные наночастицы (кластерного происхождения, рис. 5), полученные от них картины электронной микродифракции с дугоподобными рефлексами подтверждают наличие превращений мезоскопических кластеров Mg_nBa_m в стехиометрические нанофазы $Mg_{17}Ba_2$ (рис. 5, *б*). Анализ картин электронной микродифракции убеждает в том, что встроенная кристаллическая структура кластера $Mg_{16}Ba_2$ является слабым искажением ГПУ решетки α - Mg . Отсутствие частотного сдвига пика $Q^{-1}(T)$ для сплава Mg —2,1Ba с нанодискретной структурой (рис. 4, вставка) означает, что в этой системе релаксационный процесс может быть описан непрерывным спектром времен релаксации (из-за формирования атомных группировок в процессе измерений) с самоорганизацией структуры твердого раствора в термодинамически и кинетически неравновесных условиях [6].

Если методами коллоидной химии создать водные растворы, обогащенные ПАВ и прозрачные для светового излучения, в спектрах поглощения удастся зафиксировать перераспределение интенсивностей между полосами 420 и 510 нм, которые соответствуют образованию нанокластеров размером 1 нм (зародышей будущих частиц Au) и наночастиц Au размером 3—4 нм [21]. Тем самым доказывается существование механизма взаимопревращения нанокластеров и наночастиц. Для металлических систем, непрозрачных для излучения, идентификация наночастиц кластерного происхождения с использованием картин электронной микродифракции (рис. 5) требует незначительного отжига твердого раствора с кластерной структурой до размеров наночастиц с физической поверхностью раздела.

Рис. 5. Электронная микрофотография магниевого сплава, модифицированного добавками 2,1Ba, с распределением наночастиц (кластерного происхождения) (*a*). Картина электронной микродифракции (*б*) указывает на превращения в кластерной структуре ближнего порядка: кластер $Mg_{16}Ba_2 = \Rightarrow$ фаза $Mg_{17}Ba_2$.



Модифицирующий эффект упрочнения

В настоящее время известные принципы легирования и соответствующие подходы к разработке технологии сплавов практически исчерпали свои возможности. С этой точки зрения представляет особый интерес обоснование подхода и дальнейшее развитие в конкретных приложениях метода модифицирования расплавов.

Обычно модифицированные структуры жидких металлов и сплавов используют, начиная с фундаментальных работ М. В. Мальцева [22], для увеличения количества дополнительных центров кристаллизации и, как следствие, для измельчения литого зерна и обеспечения недендритной кристаллизации расплава. Однако наночастицы Al_3Zr , введенные в ГПУ матрицу Mg—Al в качестве наномодификатора I-го рода, становятся эффективными барьерами, которые вызывают локализацию микропластического сдвига. Реализация атермического механизма силового взаимодействия дефектов подтверждается ячеистой структурой поверхности разрушения магниевых сплавов (рис. 6 и 7). Это означает также, что сопротивление движению дислокаций контролируется в этом случае не механизмом Орована, а механизмом образования дислокационных скоплений и полей обратных упругих напряжений на этих атермических препятствиях. Важно подчеркнуть, что при этом происходит выравнивание химического состава и повышение однородности структуры (по объему), обеспечивающие рост сопротивления разрушению, в частности долговечность (рис. 7). Этого во многих случаях нельзя достичь традиционными технологиями получения магниевых сплавов.

Результаты кратковременных и длительных испытаний на дислокационную ползучесть (рис. 8, а, б, табл. 2, 3) указывают на существование критической точки перехода от равномерного остаточного удлинения/(равномерного поперечного сужения) к локализации сдвига (при δ_p^* и ψ_p^* до 3%). В этом случае дислокационная структура характеризует уровень энергии, накопленной в процессе микропластической деформации матрицы сплава Mg—12,5% Al.

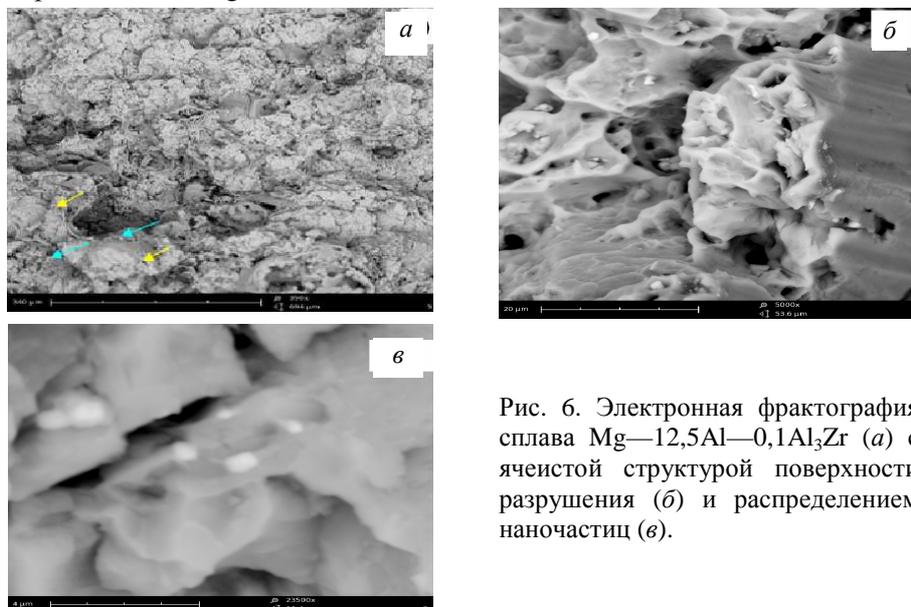


Рис. 6. Электронная фрактография сплава Mg—12,5Al—0,1Al₃Zr (а) с ячеистой структурой поверхности разрушения (б) и распределением наночастиц (в).

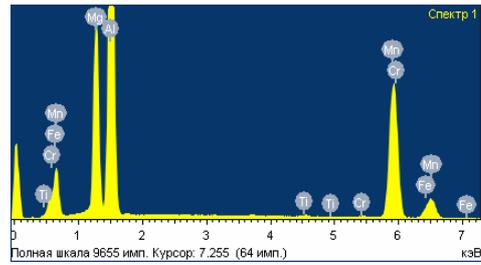
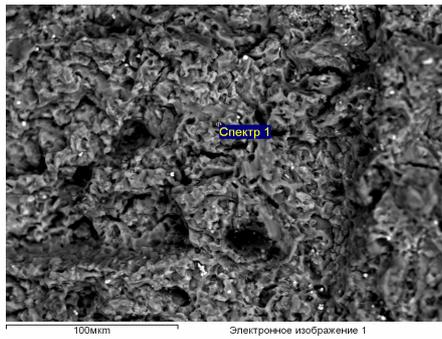


Рис. 7. Микрофотография РЭМ поверхности разрушения сплава Mg—12,5Al—1,4Ca—0,3Mn, модифицированного добавками 0,2Ti с локальным химическим составом α -Mg и β -Mg₁₇Al₁₂(x).

Элемент	% (мас.)	% (ат.)
Mg	18,68	25,69
Al	39,36	48,76
Ti	0,28	0,19
Cr	0,36	0,23
Mn	40,02	24,35
Fe	1,3	0,78
Всего	100	

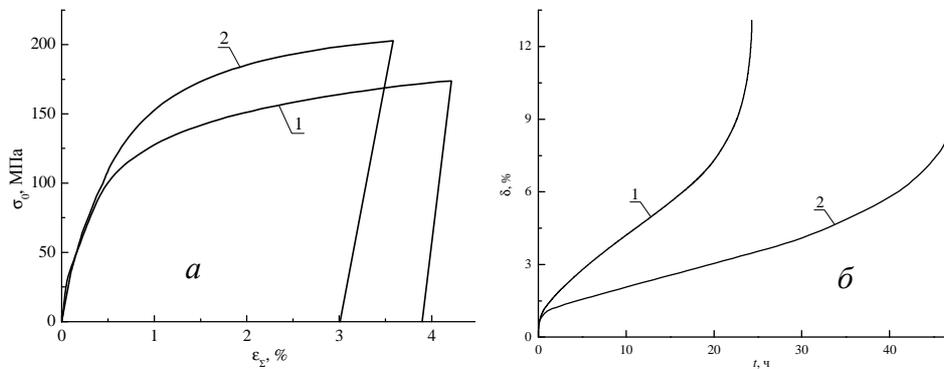


Рис. 8. Кривые деформации при испытаниях на растяжение (а) и длительную прочность (б) сплавов Mg—12,5Al (1) и Mg—12,5Al—0,1Al₃Zr (2).

Т а б л и ц а 2. Влияние модифицирования наночастицами Al₃Zr на характеристики ползучести системы Mg—Al

Сплав	Скорость ползучести, с ⁻¹	Равномерное удлинение δ _р , %	Равномерное поперечное сужение ψ _р , %	Длительные свойства (σ ₀ = 100 МПа при 153 °С)		
				δ _с , %	ψ _с , %	Долговечность τ*, ч
Mg—12,5Al	7,4	4,5	4,4	13,1	71	24,3
Mg—12,5Al—0,1Al ₃ Zr	2,7	3,4	3	12,3	67	48,2

Локализация сдвига обеспечивается атермическим торможением дислокаций на этих наночастицах и появлением полей обратных упругих напряжений. Поэтому формирование микроскопической шейки (перед разрушением) оказывается более интенсивным в системе Mg—Al,

Т а б л и ц а 3. Механические свойства сплавов (при растяжении)

Сплав	Кратковременные свойства				
	$\sigma_{вр}$, МПа	$\sigma_{0,2}$	δ , %	δ_p , %	ψ , %
Mg—12,5Al	174	81	3,9	3,9	5,9
Mg—12,5Al— 0,1Al ₃ Zr	204	107	2,4	2,4	2,8

не содержащей наночастиц (табл. 2). Сплав Mg—12,5Al—0,1Al₃Zr отличается более высокой кратковременной прочностью (табл. 3) и двукратным увеличением долговечности (рис. 8, б, табл. 2). Тем не менее, в магниевых сплавах с кластерообразующей структурой (рис. 2, 3, 5, табл. 1) следует ожидать более высокое нанодисперсное упрочнение и максимальный модифицирующий эффект, основанный на известных принципах структурного изоморфизма и отвечающий условиям когерентности (см. рис. 1), если построить систему, состоящую из структурно-изоморфных компонентов — наномодификатора и α -Mg твердого раствора с одинаковой кристаллической структурой и близкими параметрами решетки.

Выводы

Впервые методами дифференциальной сканирующей калометрии на ДСК кривых плавления—кристаллизации жидких сплавов систем Mg—Al—Ca—Y, Gd и Mg—Al—Ca—Mn, Ti обнаружены слабые тепловые эффекты, обусловленные наличием (выше линии ликвидуса) экзо- и эндотермических реакций. Эти экспериментальные данные, а также одинаковая форма ДСК кривых нагрева и охлаждения в интервале температур 625—750 °C свидетельствуют о микроструктурных превращениях в макроскопически однородных расплавах.

Вычисленные значения энтальпий (теплот реакций) ($\pm\Delta H_i = 0,02—0,25$ Дж/г) экзо- и эндотермических реакций оказываются на три порядка ниже теплот плавления ($-\Delta H_{пл} = 234,1—255,6$ Дж/г) и кристаллизации ($\Delta H_{кр} = 243,0—254,8$ Дж/г). При этом степень переохлаждения расплава перед кристаллизацией в области слабых тепловых эффектов ($\Delta T^* = 2—4$ °C) существенно меньше температур переохлаждения расплава при кристаллизации от более высоких температур ($\Delta T^* = 9,8—13,8$ °C).

Минимальные энергетические затраты и знакопеременный характер слабых тепловых эффектов объясняются существованием в расплавах микроструктурных (кластерных) областей ближнего порядка, идентифицированных ранее методами высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии в том же интервале температур. Основные закономерности, обусловленные образованием атомных группировок ($\Delta H_i = 0,02—0,05$ Дж/г) и их распадом ($\Delta H_i = 0,1—0,25$ Дж/г) при более высоких температурах перегрева, согласуются с модельными представлениями А. С. Бакая о кластерной структуре расплава [1].

С повышением температуры перегрева T_n в интервале 625—750 °C происходит изменение кластерной структуры исследованных расплавов. При этом выделяются, по крайней мере, две основные разновидности кластеров.

1. Кластеры со структурой, близкой к кристаллической структуре матрицы при $T_n = 625\text{—}650$ °С. Их следует рассматривать как потенциальные центры кристаллизации.

2. Кластеры со структурой, которая формируется при более высоких температурах ($T_n = 650\text{—}700$ °С) с существенной перестройкой атомных группировок и более высокими энергетическими затратами.

Обосновано существование подобных кластерных структур ближнего порядка расплавов и твердых растворов в системе Mg—2,1Ba. Степень наследования (генетическая связь) и формирование новой структуры ближнего порядка в α -твердых растворах в этом случае определяются структурной подготовкой (релаксацией) переохлажденного расплава и природой химической связи кристаллического состояния.

Кластерная структура жидкого сплава облегчает введение модификаторов, таких как интерметаллид Al_3Zr и тугоплавкий титан с высокой энтальпией смешения (в ГПУ Mg). В этом случае модифицирование доэвтектического сплава Mg—12,5Al способствует формированию в первичном α -твердом растворе нанодисперсной структуры, упрочненной наночастицами (Al_3Zr и $Mg_{17}Al_{12}$), которые повышают его кратковременные и длительные прочностные характеристики и замедляют скорость ползучести до $5 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹. При этом эффект нанодискретного модифицирования обеспечивает двукратное увеличение долговечности этого сплава.

Таким образом, полученные результаты подтверждают принципиальную возможность исследования коллективных взаимодействий в атомной структуре расплавов и являются физическим (косвенным) доказательством существования кластерной структуры (ближнего порядка) в расплавах магниевых сплавов и их α -твердых растворах. В заключение необходимо подчеркнуть, что поиск корреляции между жидкими и твердыми состояниями металлов и сплавов является основой для разработки методов термической стабилизации их фазового состава, повышения устойчивости твердого раствора, вакансионно-дислокационной структуры, релаксации остаточных напряжений и для создания на этой основе конструкционных материалов нового поколения.

1. Бакай А. С. Фрактальные структуры гетерофазных состояний жидкости // Материаловедение. — 2009. — Вып. 6. — С. 2—7; вып. 7. — С. 2—8; вып. 8. — С. 2—7.
2. Скребицов А. М. Разрушение кластеров металлических расплавов при нагреве // Процессы литья. — 2006. — № 5. — С. 6.
3. Битюцкая Л. А., Машикина Е. С. // Письма в ЖЭТФ. — 2004. — 78. — С. 65—69.
4. Роговский А. Н. Исследование кластерных структур в расплавах и их использование для совершенствования металлургических технологий: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. — Липецк, 2007.
5. Бернал Дж. Д. Структура жидкостей // Квантовая макрофизика / Под ред. В. Т. Хозяинова. — М.: Наука, 1967. — С. 117—127.
6. Иванова В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. — М.: Сайнс-Пресс, 2005. — 206 с.
7. Майборода В. П. Структурные аспекты теории плавления и затвердевания / В. П. Майборода, Ю. П. Шпак, Ю. А. Куницкий. — К.: Академперіодика, 2002. — 124 с.
8. Бакай А. С. Поликластерные аморфные тела. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 192 с.
9. Гаврилин В. И. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. — Владимир: ГУ, 2000.

10. Убеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. — М. : Мир, 1969.
11. Styles G. // Adv. Phys. — 1967. — **16**. — P. 275—283.
12. Полтавцев Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов. — М. : Metallurgia, 1984. — 176 с.
13. Шпак А. П. Кластерные и наноструктурные материалы / А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский. — К. : Академперіодика, 2001. — 587 с.
14. Sakata M. Chemical short-range order in liquid and amorphous $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$ alloys / M. Sakata, N. Cowlam and H. A. Davies // J. Phys. F: Metal Phys. — 1981. — **11**. — P. 1157—62.
15. Турчанин М. А., Белоколенко И. Н., Агравал П. Г. // Расплавы. — 2001. — **1**. — С. 58—69.
16. Щерецький О. А. Дослідження особливостей будови металевих розплавів методом циклічного синхронного термічного аналізу // Металознавство та обробка металів. — 2011. — № 1. — С. 43—48.
17. Tkachenko V. G., Kim K. H., Moon B. G. and Vovchok A. S. // J. Mater. Sci. — 2011. — **46**, No. 14. — P. 4880.
18. Ткаченко В. Г. Фізичні основи фотоелектроніки металічних кристалів / В. Г. Ткаченко, О. І. Кондрашев, І. М. Максимчук. — К. : Академперіодика, 2009. — 210 с.
19. Jena A. K. A differential scanning calorimetric investigation of precipitation kinetics in the Al—1,53 wt % Cu—0,79 wt % Mg alloy / A. K. Jena, A. K. Gupta and M. C. Chaturvedi // Acta Metal. — 1989. — **37**, No. 3. — P. 885—895.
20. Ершов Г. С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г. С. Ершов, В. А. Черняков. — М. : Metallurgia, 1978. — 125 с.
21. Спирин М. Г. Особенности получения наночастиц золота / М. Г. Спирин, С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. — 2010. — **44**, № 1. — С. 54—59.
22. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. — М. : Metallurgia, 1964. — 238 с.

Фізико-механічні властивості модифікованих магнієвих сплавів з кластеротвірною структурою розчину

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

Наведено результати прецизійних вимірів слабких теплових ефектів, які викликані екзо- і ендотермічними реакціями утворення і розпаду кластерів в розплавах металевих систем Mg—Ba, Mg—Al—Ca—Y, Gd и Mg—Al—Ca—Mg—Mn, Ti. Показано, що модифікування кластерної структури розплавів наночастинками Al_3Zr підвищує характеристики міцності і подвоює довговічність сплавів на основі магнію.

Ключові слова: тепловий ефект, розплав, кластер, модифікування, тривала міцність.

Physico-mechanical properties of modified magnesium alloys with cluster-forming melt structure

V. G. Tkachenko, A. A. Shcheretskiy, A. A. Abramov, A. N. Malka,
A. S. Vovchok

The weak heat effects and their DSC peaks measured in the melts of Mg—Ba, Mg—Al—Ca—Y, Gd и Mg—Al—Ca—Mg—Mn, Ti systems are thought to cause short-range ordered cluster evolution. After modification with the nanoparticles of Al_3Zr the alloys with cluster-forming structure are capable of developing higher long-term strength and retaining service durability for a long time.

Keywords: heat effect, melt, cluster, modification, long-term strength.