

На правах рукописи

КУРОЧКИН Александр Рудольфович

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ
ПРОНИКАЮЩЕГО ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре общей физики и естествознания Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный педагогический университет»

Научный руководитель -

Попель Пётр Станиславович,
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Коршунов Игорь Георгиевич,
доктор физико-математических наук,
профессор,
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный
горный университет»,
заведующий кафедрой физики

Гельчинский Борис Рафаилович,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
ФГБУН «Институт металлургии» Уральского
отделения Российской академии наук,
заведующий лабораторией порошковых,
композиционных и наноматериалов

Ведущая организация -

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт теплофизики»
Уральского отделения Российской
академии наук

Защита состоится «20» июня 2014 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д. 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу:
г.Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. I (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан

« »

2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор



Пилипенко Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Сплавы меди с алюминием (так называемые алюминиевые бронзы) и алюминия с медью (дуралюмины) находят широкое применение в технике вследствие полезных сочетаний физико-химических, механических и других служебных свойств. При их производстве металл в большинстве случаев проходит стадию плавления и последующей кристаллизации. Для оптимизации технологии их выплавки нужна информация о строении и свойствах этих систем в жидком состоянии. Одним из таких свойств является плотность.

По странному, на первый взгляд, стечению обстоятельств, до последнего десятилетия не существовало достоверных данных по плотности расплавов $Cu-Al$. И появившиеся позднее результаты были получены либо методом лежащей капли, точность которого не превышает 3%, либо пока недостаточно проверенным методом электромагнитной левитации. Потому прецизионные измерения плотности расплавов $Cu-Al$ с использованием хорошо апробированного и метрологически аттестованного метода являются актуальной задачей современной теплофизики.

Для получение этих данных нужно обеспечить термодинамически устойчивое равновесное состояние расплавов. Однако, согласно представлениям, развиваемым в нашем коллективе, после плавления исходного слитка многие из них в течение длительного времени в широком интервале температур сохраняют унаследованное от него метастабильное микрогетерогенное строение. Это сделало необходимым изучение условий необратимого перехода расплавов медь-алюминий в термодинамически устойчивое гомогенное состояние. В работе Н.Ю.Константиновой [1] эта задача решалась методом вискозиметрии расплавов в ходе их нагрева после плавления и последующего охлаждения. Поскольку признаки указанного перехода зависят от чувствительности метода, применяемого для их определения, было целесообразным проверить эти результаты методом высокочувствительной гамма-денситометрии.

Наконец, представляло интерес после определения температур гомогенизации сопоставить структуры, формирующиеся при кристаллизации расплавов $Cu-Al$ из гомогенного и метастабильного микрогетерогенного состояний с тем, чтобы прогнозировать перспективность их гомогенизирующей температурной обработки. В работе [1] выполнен сравнительный анализ таких структур для случая кристаллизации со скоростями охлаждения порядка $10 \text{ град}/\text{с}$. При повышении скорости охлаждения влияние гомогенизации расплава должно было проявиться более отчетливо.

Цель и задачи работы

Целью данной работы было экспериментальное исследование температурных и концентрационных зависимостей плотности расплавов медь-алюминий, температур их перехода из метастабильного микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора и влияния гомогенизирующей термообработки исходного расплава на структуру слитков, формирующихся из него при скоростях охлаждения порядка $10^3 \text{ град}/\text{с}$.

В соответствии с этим, перед диссертантом были поставлены следующие основные задачи:

1. Освоить методику измерений плотности расплавов по поглощению ими гамма-излучения. Уточнить оценку погрешности абсолютного варианта гамма-метода применительно к сплавам $Cu-Al$, компоненты которых существенно различаются по плотности.
2. Измерить температурные зависимости плотности гомогенных сплавов $Cu-Al$ в жидком состоянии при температурах от 1400°C до ликвидуса или точки плавления и после их кристаллизации в процессе охлаждения образцов до комнатной температуры; определить изменения их плотности в процессе кристаллизации.
3. Построить изотермы плотности и молярного объема гомогенных расплавов $Cu-Al$, обратив особое внимание на наличие и локализацию особенностей, связанных с существованием атомных группировок различных составов.

4. Рассчитать концентрационную зависимость коэффициента объемного расширения гомогенных расплавов $Cu - Al$.
5. Проанализировать полученные температурные зависимости поглощения пучка гамма-квантов в просвечиваемой зоне исследованных расплавов с целью обнаружения признаков их необратимого перехода из метастабильного микрогетерогенного состояния в термодинамически устойчивое состояние гомогенного раствора; определить температуры их гомогенизации.
6. Методом высокоскоростной закалки расплавов из метастабильного микрогетерогенного и термодинамически устойчивого гомогенного состояний получить кристаллические образцы сплавов $Cu - Al$, богатых алюминием. Провести их сравнительное металлографическое исследование с целью установления взаимосвязи полученных кристаллических структур с гомогенностью жидкого металла.

Научная новизна

В работе впервые:

- В широких интервалах составов (от 0 до 100 ат.% второго компонента) и температур (от 1400 °C до точек плавления или ликвидуса) прецизионным гамма-методом измерены температурные зависимости плотности расплавов медь-алюминий и аналогичные зависимости плотности кристаллических сплавов этой системы при температурах от точки солидуса до комнатной.
- По полученным результатам рассчитаны концентрационные зависимости плотности, коэффициента термического расширения, молярного объема, парциальных молярных объемов и изменения плотности при кристаллизации с аномалиями, косвенно свидетельствующими о сохранении в жидкой фазе соединений Cu_3Al , Cu_2Al , $CuAl$ и $CuAl_2$.
- Обнаружена существенная немонотонность изотерм молярного объема и парциальных молярных объемов компонентов системы $Cu - Al$ в жидком состоянии, свидетельствующая о сложности строения указанных расплавов, особенно в области составов, богатых алюминием.

- Экспериментально определены температуры необратимого перехода расплавов медь-алюминий из метастабильного микрогетерогенного состояния, унаследованного от исходных кристаллических образцов, в термодинамически устойчивое состояние истинного раствора.
- В образцах интерметаллических соединений Cu_3Al , $CuAl$ и $CuAl_2$, имеющих гомогенную структуру в исходном кристаллическом состоянии, впервые обнаружены необратимые изменения поглощения гамма-излучения при нагреве после плавления.
- Изучено влияние гомогенизирующей термообработки исходных расплавов, богатых алюминием, на кристаллические структуры, формирующиеся при их быстрой закалке.

Научная и практическая значимость работы

Определенные в работе температуры перехода расплавов из метастабильного микрогетерогенного состояния, унаследованного от исходного кристаллического слитка, в термодинамически устойчивое состояние гомогенного жидкого раствора будут востребованы при построении теории метастабильной микрогетерогенности. Большое значение для ее развития должна иметь обнаруженная возможность реализации метастабильных микрогетерогенных состояний в расплавах интерметаллических соединений, которые до плавления имели гомогенную кристаллическую структуру. Этот результат свидетельствует о реальности представлений Р.Е.Рыльцева и Л.Д.Сона о сохранении в жидкой фазе фрагментов наиболее тугоплавких соединений бинарной системы после плавления ее легкоплавких интерметаллидов.

Практическая значимость работы обусловлена широким применением алюминиевых бронз и дуралюминов в современном машиностроении. Определенные в ходе её выполнения температуры гомогенизации расплавов $Cu - Al$ должны учитываться при совершенствовании технологии их выплавки в промышленных условиях. Для этой же цели могут быть использованы

полученные в работе справочные данные об объемных характеристиках расплавов этой системы и рассчитанные с их использованием новые данные по вязкости.

Личный вклад автора

Все эксперименты по измерению плотности расплавов медь-алюминий, начиная от подготовки образцов и кончая расчетами искомых величин, выполнены диссертантом лично. Ему же принадлежит уточнение погрешности абсолютного варианта метода гамма-денситометрии применительно к исследованию сплавов с контрастными значениями плотностей их компонентов. Вследствие большой продолжительности каждого опыта на некоторых их этапах к работе на установке привлекались коллеги, перечисленные в тексте диссертации. В материалах, представленных в заключительной главе, автору принадлежат постановка задачи, выплавка образцов и определение режимов их закалки с учетом результатов денситометрических опытов. Основные эксперименты, представленные здесь, выполнены В.В.Астафьевым. Планирование экспериментов, обсуждение большинства результатов работы и подготовка их к публикации происходили при участии научного руководителя, а в обсуждении материалов последней главы активное участие принимали И.Г.Бродова и Т.И.Яблонских, также упомянутые в тексте.

Защищаемые положения

1. Температурные зависимости плотности исследованных сплавов медь-алюминий в термодинамически устойчивом жидком (интервал температур от 1400°С до точек ликвидуса или плавления) и в кристаллическом состояниях (интервал температур от точек солидуса или плавления до комнатной температуры) линейны с коэффициентами корреляции не ниже 0.99 и 0.96, соответственно.
2. Рассчитанные на их основе изотермы плотности, молярного объема, парциальных молярных объемов компонентов а также концентрационные зависимости коэффициента объемного расширения расплавов и

кристаллизационного скачка плотности расплавов $Cu-Al$, немонотонны и имеют экстремумы вблизи стехиометрических составов соединений Cu_3Al , Cu_2Al , $CuAl$ и $CuAl_2$.

3. Температурные зависимости степени ослабления пучка гамма-квантов большинством исследованных расплавов $Cu-Al$, полученные в ходе их нагрева после плавления и при последующем охлаждении, расходятся ниже определенной для каждого состава температуры, соответствующей точкам их ветвления. Этот эффект связан с седиментацией дисперсных частиц, унаследованных от исходных гетерогенных кристаллических образцов, и необратимым переходом расплавов из метастабильного микрогетерогенного состояния в термодинамически устойчивое состояние гомогенного раствора. Для достижения последнего необходим нагрев системы выше точки ветвления указанных зависимостей.

4. Указанное выше ветвление температурных зависимостей степени ослабления пучка имеет место и в образцах жидких интерметаллических соединений Cu_3Al , $CuAl$ и $CuAl_2$, гомогенных в исходном кристаллическом состоянии.

5. В результате гомогенизирующей термообработки расплавов $Cu-Al$, обогащенных алюминием, с последующей их быстрой закалкой (скорость охлаждения порядка 10^3 град./с) можно существенно модифицировать структуру кристаллических образцов по сравнению со сплавами, не подвергавшимися такой обработке.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов денситометрических измерений подтверждается их согласием с результатами ранее проведенных экспериментов (там, где это возможно), а также регистрацией использованного метода в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия и включением его 20 марта 2013 г. в Государственный реестр стандартных справочных данных [2]. Количественная и качественная металлография, рентгеноструктурный анализ и измерения микротвердости

проводились по стандартным методикам, проверенным в ходе многолетнего использования.

Апробация работы

Результаты, полученные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

14-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (Italy, Rome, July 11-16, 2010);

15-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (China, Beijing, September 16-20, 2013).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 7 работах, из них 4 статьи – в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 95 наименований. Она изложена на 115 страницах, содержит 12 таблиц и 40 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *Введении* обосновывается актуальность темы диссертационной работы, её цель, отражены научная новизна и практическая ценность результатов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* рассмотрены литературные данные о диаграмме состояний, свойствах и области применения сплавов системы медь-алюминий. Обращено внимание на ограниченный объем информации о свойствах расплавов этой системы и практически полное отсутствие достоверных данных об их плотности. Излагаются сведения о метастабильной микрогетерогенности расплавов и влиянии их гомогенизирующей термообработки на структуру

закристаллизованного металла. На основании этой информации формулируются цель и задачи диссертационного исследования.

Во *второй главе* изложены методики выполненных экспериментов. Основная часть работы предусматривала исследование температурных зависимостей плотности ρ расплавов медь-алюминий. Её определяли по поглощению исследуемым образцом узкого пучка гамма-квантов. Использование абсолютного варианта гамма-метода предусматривает скрупулезный учет всех факторов, вносящих погрешности в измерение и расчет величин, которые входят в формулу для плотности. Методика их учета изложена в этой главе. При оценке погрешности измерений плотности в стандартную методику автором внесено уточнение, учитывающее большую разницу плотностей компонентов системы *Cu-Al*. По уточненным расчетам, относительная погрешность составила $\pm 0.2\%$. Проверочные опыты с жидкими алюминием и медью показали, что полученные в них значения плотности не уступают по точности наиболее надежным литературным данным, что дает уверенность в корректности проведенной автором оценки погрешностей её измерения, а также в достоверности результатов, полученных в данной работе и для сплавов *Cu-Al*. Расхождения кривых $\rho(T)$, полученных в ходе нагрева и охлаждения этих металлов, которые выходили бы за пределы оцененной погрешности измерений, не отмечено. Это позволяет рассматривать зафиксированный в дальнейшем гистерезис температурных зависимостей плотности бинарных расплавов *Cu-Al* как объективно наблюдаемый эффект.

В заключительном разделе главы кратко описаны установка, использованная для быстрой закалки расплавов алюминий-медь, и методики металлографического и рентгеноструктурного анализа закаленных образцов.

В первом разделе *третьей главы* обосновывается выбор 17 сплавов *Cu-Al* различной концентрации в качестве объектов исследования. Эти сплавы охватывают концентрационный интервал от 10 до 95 % второго компонента (здесь и далее концентрации указываются в ат.%), причем их составы подбирались так, чтобы перед началом плавления образцы различались фазовым

составом. Согласно нашим представлениям, после плавления тех 13 из них, которые являются гетерогенными в твердом состоянии, можно ожидать формирования метастабильных микрогетерогенных расплавов, в которых сосуществуют дисперсная и дисперсионная фазы и которые становятся гомогенными только после перегрева над ликвидусом до специфических для каждого состава *температур гомогенизации*. В системе со столь контрастными по плотности компонентами вполне вероятным представлялось осаждение более плотных дисперсных частиц, обогащенных медью, в менее плотной дисперсионной среде, богатой алюминием, и, наоборот, всплытие обогащенных алюминием частиц в среде, богатой медью. В наших опытах пучок гамма-квантов просвечивал исследуемые образцы вблизи дна тигля, где средняя концентрация более плотного компонента (меди) могла существенно превышать расчетную концентрацию, задаваемую при шихтовке. Поэтому было принято решение на первом этапе обработки полученных результатов строить температурные зависимости не плотности ρ , а выражения $\rho\mu = \ln(I_0 / I) / l$. Здесь I_0 и I – интенсивности пучка гамма-квантов до и после прохождения в образце пути l . Это выражение характеризует степень поглощения гамма-излучения расплавом, но не содержит массового коэффициента поглощения γ -квантов μ , который зависит от химического состава просвечиваемой зоны.

Основная часть этой главы посвящена результатам, полученным при исследовании поглощения гамма-квантов исследуемыми расплавами в ходе их нагрева после плавления и при последующем охлаждении от 1400°C . Этот термический цикл длился не менее 20 час., что позволяет считать полученные кривые равновесными. Целью проведения измерений в ходе такого сканирования по температуре было обнаружение признаков необратимых изменений строения расплавов Cu-Al , выявленных ранее в вискозиметрическом исследовании Н.Ю. Константиновой [1].

Наиболее общей чертой полученных зависимостей $\rho\mu(T)$ является расхождение ветвей нагрева и охлаждения (*гистерезис*), свидетельствующее о

необратимых изменениях состава и строения просвечиваемой зоны большинства изученных бинарных расплавов после их нагрева выше точки ветвления этих кривых. Наиболее выразительно проявляется гистерезис произведения $\rho\mu$ для большинства образцов, обогащенных алюминием (Рисунок 1). Отметим, что во всех этих случаях температурная зависимость плотности при нагреве лежит выше кривой охлаждения. Уже при 55%Al проявляется ярко выраженное расхождение зависимостей $\rho\mu(T)$, превышающее вблизи точки ликвидуса 9% и исчезающее лишь вблизи 1300°C . При дальнейшем увеличении содержания алюминия это ветвление вначале становится менее выраженным (1.5% при 60%Al), затем практически исчезает при 65%Al. Однако при дальнейшем росте содержания алюминия оно вновь возрастает, достигая 16, 15 и 11% при 67.8, 75 и 82.9%Al, соответственно. Отметим, что максимальная температура, при которой отмечается расхождение кривых нагрева и охлаждения для этих сплавов, превышает 1300°C . После перехода через эвтектическую концентрацию (в образце с 90%Al) расхождение кривых $\rho(T)$ резко уменьшается (менее 2% при температурах до 900°C) и практически исчезает при 95%Al.

Приведенные результаты свидетельствуют о существенных и необратимых изменениях строения просвечиваемой зоны в большинстве исследованных образцов. Подобные эффекты отмечались ранее при измерениях кинематической вязкости ν расплавов *Si-Al*. Отмеченные гистерезисные явления авторы тех работ объясняли необратимым разрушением метастабильного микрогетерогенного состояния расплавов *Si-Al*, унаследованного от гетерогенных исходных кристаллических образцов. По-видимому, и в наших денситометрических опытах в тех случаях, когда исходный кристаллический образец был гетерогенным, первоначально формировался микрогетерогенный расплав типа микроэмульсии или микросуспензии. Дисперсионная среда и дисперсная фаза такой метастабильной системы образовывались из фрагментов фаз исходного образца.

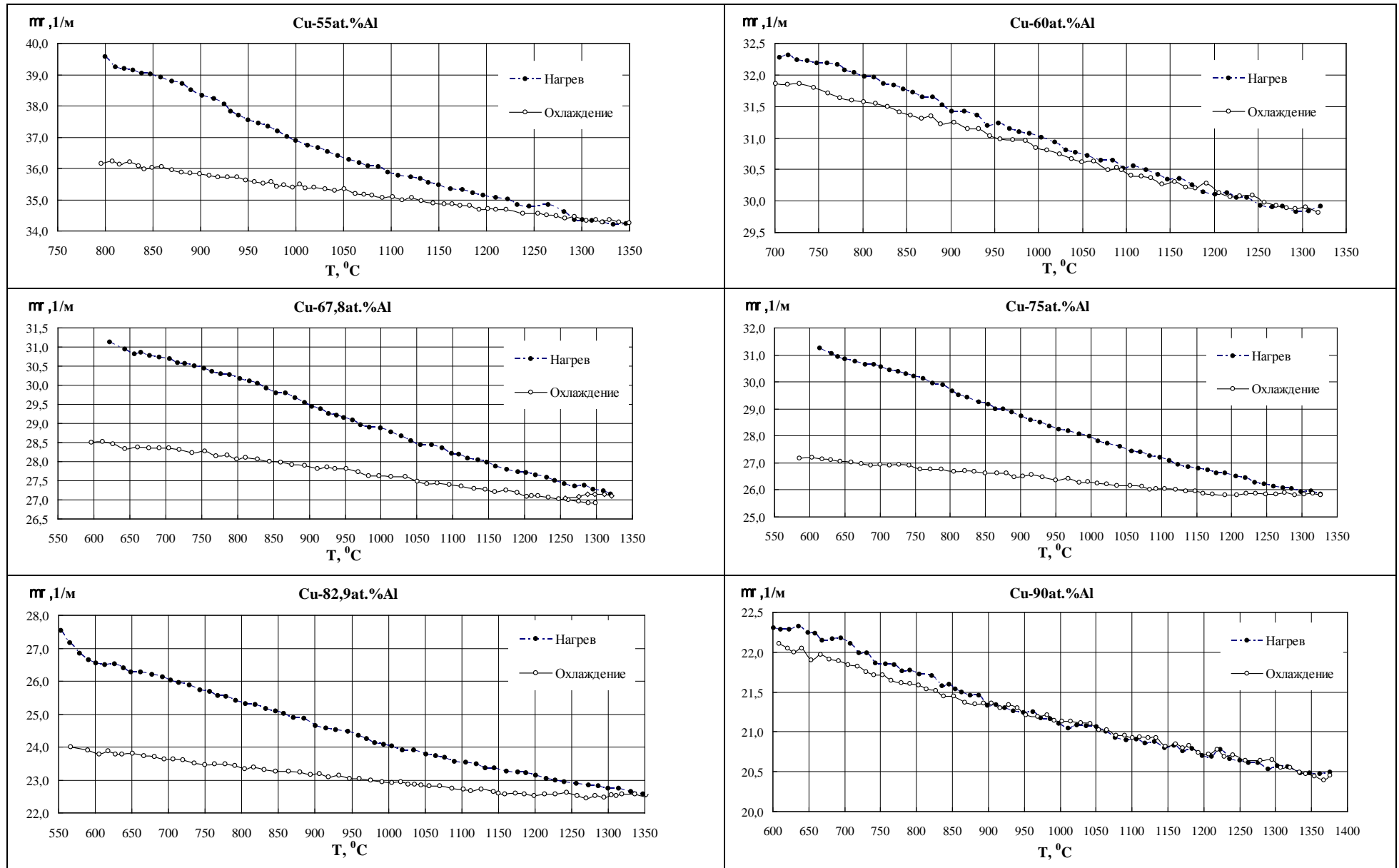


Рисунок 1. Температурные зависимости комплекса ρ_c для сплавов, богатых алюминием.

При достижении температур, близких к точкам ветвления температурных зависимостей плотности при нагреве и последующем охлаждении, происходило необратимое разрушение этой микрогетерогенности и система переходила в термодинамически устойчивое состояние истинного раствора, которое и сохраняла при последующем охлаждении вплоть до начала кристаллизации. Аномально большие различия в зафиксированных нами значениях комплекса $\rho\mu$ при нагреве и охлаждении богатых алюминием расплавов, достигающие 16%, могут быть объяснены только осаждением более плотных дисперсных частиц, обогащенных медью, в расплаве меньшей плотности (в наших опытах пучок гамма-излучения просвечивал расплав на расстоянии около 10 мм от дна тигля при высоте образца 35-40 мм, т.е. в нижней его части). Мы подозреваем, что именно трудностью получения гомогенного жидкого образца обусловлена отмеченная выше ограниченность и противоречивость литературных данных о плотности расплавов системы *Cu-Al*.

Наиболее неожиданным результатом наших денситометрических опытов явилось обнаружение гистерезиса величины $\rho\mu$ расплавов, полученных при плавлении гомогенных кристаллических образцов стехиометрических составов *CuAl* (50 % Al) и особенно *CuAl₂* (67.8 % Al). Ранее при исследовании температурных зависимостей плотности расплавленных тугоплавких соединений (бориды 3d-переходных металлов), не обнаруживалось подобного явления (кривые $\rho(T)$, полученные при нагреве и охлаждении расплава совпадали), что рассматривалось авторами как дополнительное подтверждение наследственного происхождения гетерогенности расплавов. В случае соединений, обсуждаемых здесь, гистерезис плотности просвечиваемой зоны расплавов стехиометрических составов, полученных из гомогенных исходных слитков, не только существовал, но расхождение кривых нагрева и охлаждения было максимальным именно при стехиометрической концентрации *CuAl₂*, уменьшаясь по мере удаления от неё.

Оригинальное объяснение подобного явления мы нашли в работе Р.Е.Рыльцева и Л.Д.Сона [3]. По их данным, при плавлении сравнительно низкоплавких интерметаллических соединений, подобных *CuAl* и *CuAl₂*, в

расплаве могут сохраняться прочные межатомные связи, свойственные наиболее тугоплавким интерметаллидам этой системы (Cu_3Al в нашем случае). На основе этих связей возможно формирование соответствующих дисперсных интерметаллических фаз. В этом случае избыточный алюминий образует дисперсионную среду низкой плотности, в которой частицы тугоплавкого интерметаллида оседают под действием гравитации. В нашей работе приводятся некоторые аргументы, косвенно подтверждающие реальность этой гипотезы. Однако для её более строгого подтверждения нужны новые теоретические работы и экспериментальные исследования, часть которых намечена в диссертации.

Четвертая глава посвящена решению главной задачи работы: исследованию температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств сплавов медь-алюминий в термодинамически устойчивом жидком и кристаллическом состояниях. Как отмечалось выше, при повышении температуры после плавления образцов фиксировались признаки метастабильной микрогетерогенности системы, которые исчезали только вблизи точек ветвления кривых нагрева и последующего охлаждения, близкой в ряде случаев к $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому в качестве значений плотности и других объемных свойств, соответствующих термодинамически устойчивым гомогенным растворам медь-алюминий, мы использовали величины, полученные в ходе охлаждения образцов от максимальной температуры (обычно около $1400\text{ }^\circ\text{C}$).

Полученные температурные зависимости плотности с коэффициентами корреляции R , приведенными в Таблице 1, могут быть аппроксимированы линейными функциями:

$$\rho(T) = \rho_L(1 - \alpha(T - T_L)), \quad (1)$$

где ρ_L – плотность при температуре ликвидуса T_L , $\alpha = \frac{1}{\rho_L} \frac{d\rho}{dT}$. Параметры линейной аппроксимации (1) также приведены в Таблице 1. По этим данным на Рисунке 2 методом сплайн-аппроксимации построены изотермы плотности расплавов $Cu-Al$.

На Рисунке 3 по данным таблицы 1 построена концентрационная зависимость коэффициента объемного расширения расплавов медь-алюминий. Она очень сложна, что отражает сложность диаграммы состояний этой системы. Обращают внимание экстремумы этой кривой при составах, соответствующих интерметаллическим соединениям Cu_3Al , Cu_2Al , $CuAl$, и $CuAl_2$. Их наличие наводит на мысль о возможном существовании подобных атомных группировок и в жидком состоянии.

Температурные зависимости плотности кристаллических сплавов $Cu-Al$, полученные в ходе охлаждения образцов после их затвердевания также аппроксимированы линейными функциями. Экстраполируя их параметры к температурам солидуса T_S , мы определили изменения плотности при кристаллизации исследованных сплавов $\Delta\rho_{кр} = \rho(T_S) - \rho(T_L)$. Эти значения представлены на Рисунке 4. Предварительный анализ этой зависимости подтверждает представление о существенных отклонениях строения расплавов медь-алюминий от идеальных растворов. Несмотря на недостаточную подробность исследования, на ней отчетливо проявляются экстремумы, соответствующие стехиометрическим составам Cu_3Al , Cu_2Al , $CuAl$ и $CuAl_2$.

Используя полученные значения плотности, рассчитали концентрационные зависимости молярного объема $V_{мол}$ расплавов $Cu-Al$ (Рисунок 5). Эти кривые существенно немонотонны, особенно в области концентраций от 50 до 90 %, причем разброс точек относительно любой сглаживающей кривой существенно превосходит погрешность измерения плотности, а значит, и молярного объема.

Определены параметры квадратичных полиномов, позволяющих описать концентрационные зависимости молярного объема расплавов $Cu-Al$ с погрешностью, не превышающей 1%. По результатам построения изотерм молярного объема рассчитали концентрационные зависимости парциальных молярных объемов компонентов.

Таблица 1. Результаты линейной аппроксимации (2) температурных зависимостей плотности расплавов *Cu–Al*.

Концентрация алюминия, ат.%	T_L , °C	ρ_L , кг м ⁻³	$\Delta\rho_L$, кг м ⁻³	α , 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	$\Delta\alpha$, 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	R
0	1084	7970	20	9,0	0,2	0,961
5	1060	7820	10	9,6	0,1	0,994
10	1075	7320	10	9,7	0,1	0,995
18	1032	7010	10	10,3	0,1	0,995
25	1049	6700	10	11,9	0,1	0,996
30	1040	6220	10	11,4	0,1	0,994
34	1022	6010	10	12,1	0,1	0,995
40	960	5640	10	11,5	0,2	0,992
45	900	5420	7	10,8	0,1	0,992
50	850	5299	8	10,1	0,1	0,993
55	790	4938	5	10,0	0,1	0,994
60	700	4345	5	10,9	0,1	0,995
65	620	4238	4	10,80	0,08	0,997
67,8	591	3881	3	8,13	0,09	0,994
75	580	3691	3	8,4	0,1	0,994
82,9	550	3239	3	9,5	0,1	0,995
90	650	2952	3	9,7	0,1	0,991
95	640	2575	3	12,1	0,1	0,996
100	661	2374	3	12,4	0,1	0,986

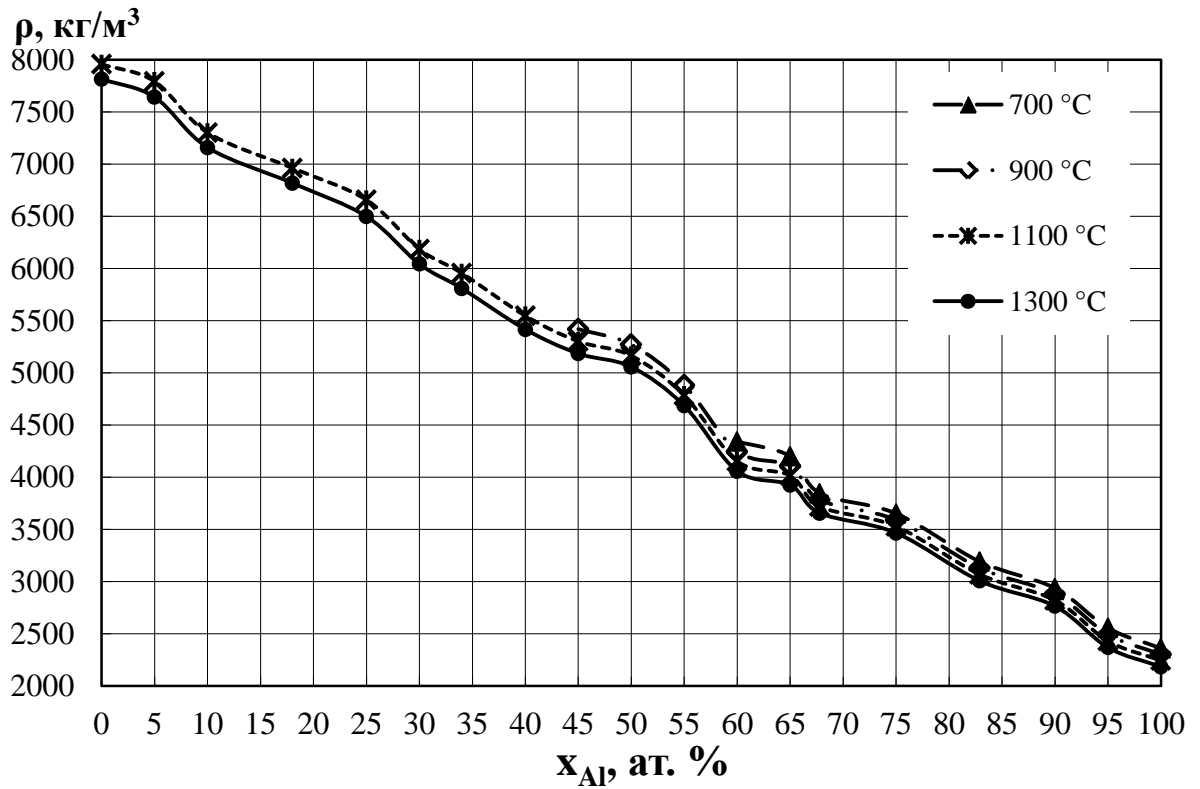


Рисунок 2. Изотермы плотности расплавов Cu-Al.

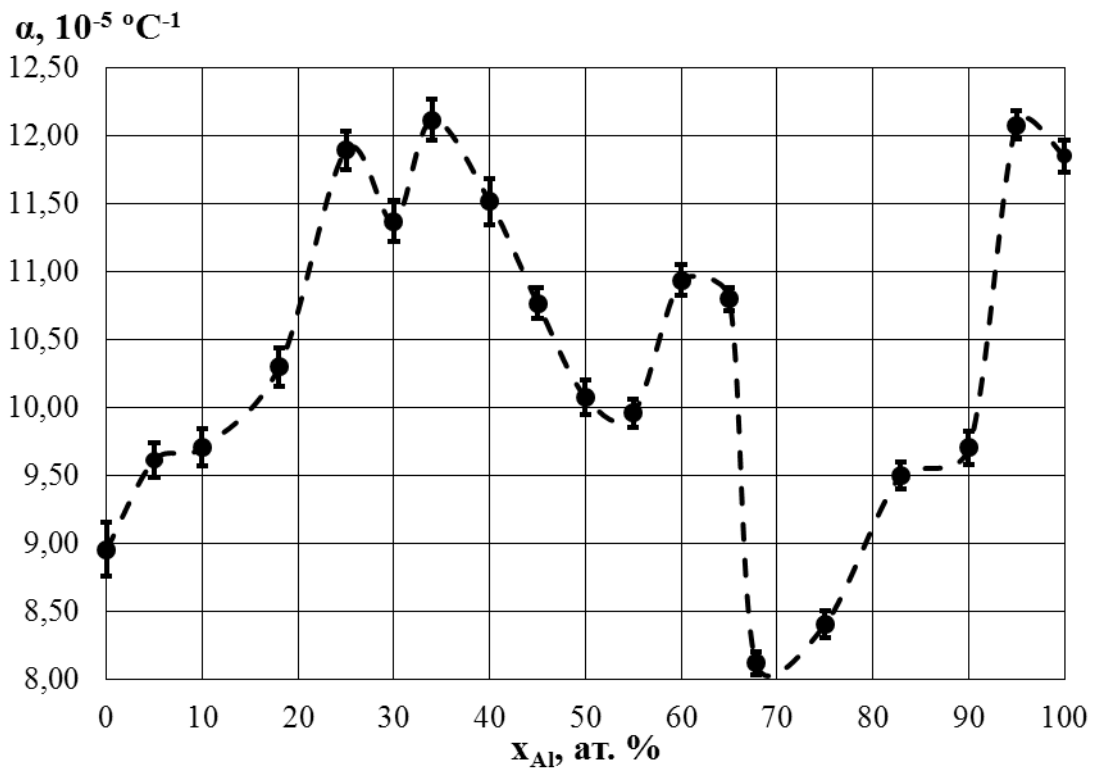


Рисунок 3. Концентрационная зависимость коэффициента объемного расширения расплавов медь-алюминий.

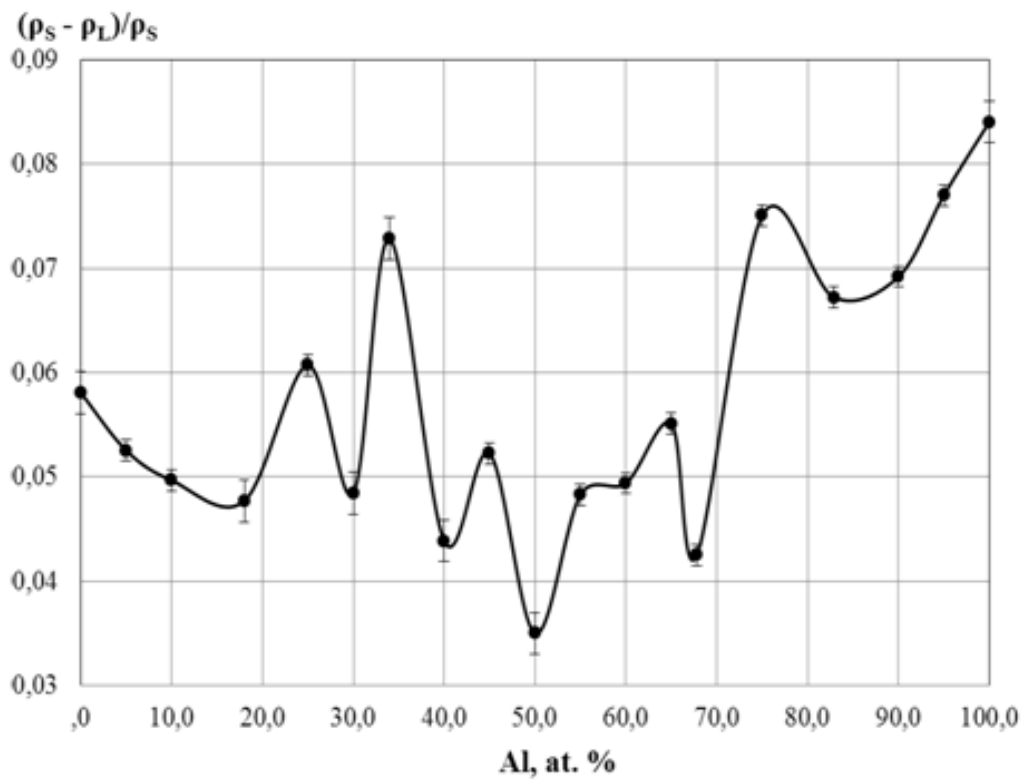


Рисунок 4. Изменения плотности *Cu-Al* сплавов при кристаллизации.

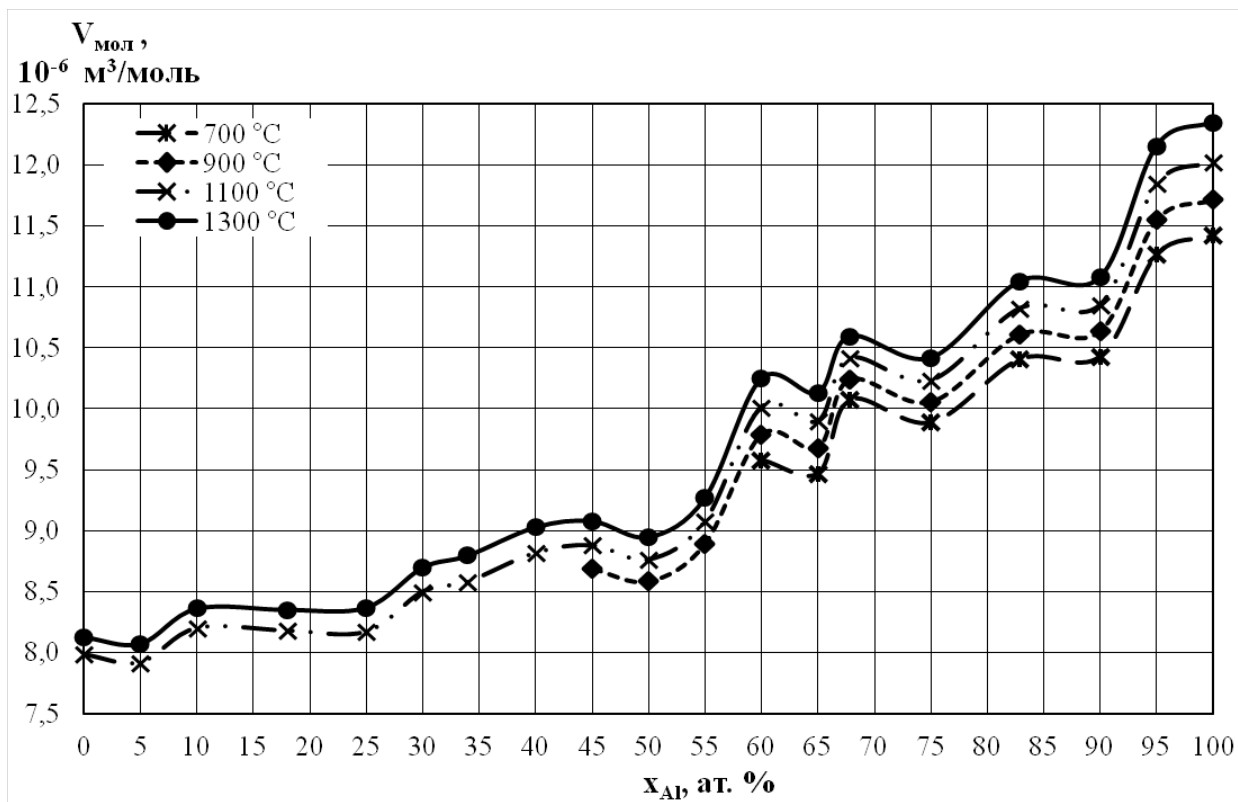


Рисунок 5. Изотермы молярного объема расплавов *Cu-Al* при температурах 700, 900, 1100 и 1300 °C.

В *пятой главе* диссертации приводятся результаты сравнительного исследования структуры образцов *Cu-Al*, обогащенных алюминием, которые были получены в результате быстрой кристаллизации расплавов. Одна партия образцов нагревалась в жидком состоянии до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, что выше температуры их гомогенизации, и а вторая (контрольная) не подвергалась гомогенизирующей термообработке. С этой целью из тех же реактивов, что и сплавы, использовавшиеся в наших денситометрических экспериментах, были выплавлены образцы, содержащие 10 , 17.1 , 25 и $32.2\text{ ат.}\%Cu$. После установления одинаковой температуры расплава ($720\text{ }^{\circ}\text{C}$) они были закристаллизованы в установке центробежного литья в массивный щелевой медный кокиль и имели форму дисков толщиной $2.1-2.4\text{ мм}$, что соответствует одинаковой расчетной скорости охлаждения, близкой к $6 \cdot 10^3\text{ град/с}$.

На первом этапе исследуемый образец в течение 60 мин нагревали до температуры $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем за 40 мин его охлаждали до $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдерживали при этой температуре в течение 15 мин и разливали с повышенной скоростью кристаллизации. Контрольный образец выплавляли при тех же $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ и закачивали с той же скоростью.

Результаты сравнительного анализа образцов приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Сравнительный анализ гомогенизированных и контрольных образцов.

Состав образца	Контрольный образец	Гомогенизированный образец
<i>10 % Cu</i> (доэвтектический состав)	<i>Структура:</i> типично доэвтектическая: компактные и разветвленные первичные дендриты α – твердого раствора на основе <i>Al</i> с округлым сечением ветвей и стерженьковая эвтектика ($\alpha + CuAl_2$) по границам зерен и в дендритных межосных участках.	Структурные составляющие идентичны контрольному образцу, но незначительно огрублены. Объемная доля первичной фазы увеличена. Структура более неоднородна: помимо участков доэвтектического состава есть редкие области чисто эвтектических зерен с ячеистой структурой.

<p>17.1%Cu (эвтектический состав)</p>	<p>Структура преимущественно заэвтектическая: первичная θ-фаза ($CuAl_2$) в виде тетрагональных призм, крестообразных дендритов с круглыми осями и эвтектика ($\alpha + CuAl_2$) в виде дендритного конгломерата взаимного прорастания фаз и зеренной морфологии типа «квазиэвтектики». Различие морфологий указывает на различную степень переохлаждения расплава перед кристаллизацией, обусловленную его микрогетерогенным строением. Микротвердость эвтектики 2300 МПа.</p>	<p>Структурные составляющие идентичны контрольному образцу, однако количество участков с чисто эвтектической структурой несколько больше. В участках заэвтектического состава первичная θ-фаза в виде иглообразных дендритов с развитыми ветвями второго порядка, более грубых, чем в контрольном образце. Эвтектика ($\alpha + CuAl_2$) зеренного типа имеет вид мелких кристаллов типа «квазиэвтектики» с размером интерметаллидной фазы (2-5)мкм.</p> <p>Микротвердость эвтектики 1800 МПа</p>
<p>25%Cu (заэвтектический состав)</p>	<p>Структура, характерная для заэвтектического состава с первичной θ-фазой ($CuAl_2$) в виде тетрагональных призм и плоскогранных дендритных форм «вилочек», а также направленной эвтектики ($\theta + CuAl_2$) с призматической формой колоний.</p> <p>Микротвердость эвтектики – от 1785 до 1932 Мпа</p>	<p>Неравномерная структура, в которой встречаются области заэвтектического состава и участки квазиэвтектики. Заэвтектическая структура состоит из первичной θ-фазы различной морфологии (тетрагональные призмы, дендриты в виде «вилочек» и дендриты с развитой осью первого порядка и округлыми ветвями) и эвтектика, имеющая морфологию контрольного образца, однако её составляющие более тонко дифференцированы.</p> <p>Микротвердость эвтектики 2118 МПа.</p>
<p>32.2%Cu</p>	<p>Структура довольно однородна по сечению образца. Она состоит из первичных кристаллов θ-фазы призматической формы,</p>	<p>Структура, неравномерная по сечению. Содержит участки первичной θ-фазы в виде тетрагональных призм и дендритов с ограниченными осями,</p>

	<p>эвтектики «спиралевидного вида» стерженьковой морфологии, которая экранирует первичные кристаллы. Появляется третья структурная составляющая – это кристаллы η_2-фазы ($Al_{10}Cu_{10}$) в виде дендритов и пластин, расположенных равномерно по всему сечению образца. Встречаются крайне редкие участки заэвтектического состава.</p>	<p>которые экранирует тонкодифференцированная эвтектика ($\theta + CuAl_2$). Кроме того, присутствуют зёрна эвтектики-колонии, имеющие пластинчатое строение. Преимущественной структурой является эвтектическая с секториальным строением колоний, которые копируют внешнюю форму кристалла базовой θ-фазы. Встречаются участки эвтектики с веерным разворотом пластинчатого пакета.</p>
--	---	--

Основные результаты исследования

1. Температурные зависимости плотности исследованных расплавов медь-алюминий, с коэффициентом корреляции не ниже 0.99 аппроксимируются линейными зависимостями, коэффициенты которых определены в работе методом наименьших квадратов.
2. Температурные зависимости их плотности в кристаллическом состоянии в интервале от точек солидуса или кристаллизации до комнатной температуры с коэффициентом корреляции не ниже 0.96 аппроксимируются линейными функциями, коэффициенты которых также найдены методом наименьших квадратов.
3. Изотермы плотности, молярного объема и парциальных молярных объемов компонентов в расплавах $Cu-Al$ свидетельствуют о сложности их строения, особенно в области составов, богатых алюминием.
4. Концентрационные зависимости коэффициента объемного расширения расплавов и кристаллизационного скачка их плотности имеют немонотонный вид с экстремумами вблизи стехиометрических составов соединений Cu_3Al , Cu_2Al , $CuAl$ и $CuAl_2$, которые косвенно свидетельствуют о сохранении указанных атомных группировок в жидкой фазе во всем исследованном интервале температур.

5. В подавляющем большинстве изученных случаев температурные зависимости степени ослабления пучка гамма-квантов, полученные в ходе их нагрева после плавления и при последующем охлаждении, расходятся ниже определенной для каждого состава температуры, которая соответствует точкам их ветвления. Основываясь на результатах предшествующих работ, автор связывает этот эффект с седиментацией дисперсных частиц, унаследованных от исходных гетерогенных кристаллических образцов, и необратимым переходом большинства указанных расплавов из метастабильного микрогетерогенного состояния, в термодинамически устойчивое состояние истинного раствора. Следовательно, нагрев системы выше точки ветвления указанных зависимостей необходим для получения гомогенного расплава.
6. Впервые ветвление температурных зависимостей степени ослабления пучка отмечено в образцах жидких интерметаллических соединений $CuAl_3$, $CuAl$ и $CuAl_2$, имеющих в кристаллическом состоянии гомогенную структуру. Причины его в этом случае пока не ясны.
7. Сравнительные металлографические исследования быстро закристаллизованных образцов сплавов, богатых алюминием, которые были выплавлены после их гомогенизирующего нагрева до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ и без такой температурной обработки, свидетельствуют о том, что эти образцы различаются морфологией кристаллических фаз. Кроме того, после гомогенизации расплавов изменяется соотношение фаз в кристаллической структуре и содержание в них меди, стимулируется переход к метастабильной кристаллизации и возрастает структурная неоднородность сплавов.

Основное содержание диссертации представлено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. **Sidorov, V. Some physical properties of Al–Sn–Zn melts** / V. Sidorov, J. Drapala, S. Uporov, A. Sabirzyanov, P. Popel, A. Kurochkin, K. Grushevskij // European Physical Journal, Web of Conferences **15**, 01022. – 2011.

2. **Konstantinova, N. Viscosity and volume properties of the Al-Cu melts / N. Konstantinova, A. Kurochkin, P. Popel // European Physical Journal, Web of Conferences 15, 01024. - 2011.**
3. **Курочкин, А.Р. Плотность сплавов медь–алюминий при температурах до 1400°C по результатам измерений гамма-методом / А.Р. Курочкин, П.С. Попель, Д.А. Ягодин, А.В. Борисенко, А.В. Охупкин // Теплофизика высоких температур.– 2013. - Том 51. №2. - С. 224-232.**
4. **Курочкин, А.Р. Объемные свойства расплавов медь-алюминий при температурах до 1400°C / А.Р. Курочкин, П.С. Попель, Д.А. Ягодин, А.В. Борисенко // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. Том 20. №4. - С. 417-426.**

Прочие публикации:

5. **Барбин, Н.М. Моделирование испарения жидких сплавов / Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев, А.В. Борисенко, А.Р. Курочкин, С.Г. Алексеев, П.С. Попель / Физические проблемы экологии (Экологическая физика). – 2011. - №1. С. 36-40.**
6. **Kurochkin, A. Volume properties and viscosity of some Al-Cu melts / A. Kurochkin, N. Konstantinova, P. Popel // XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome. - 2010. Book of Abstract, «Sapienza» – University of Rome. – P. 105.**
7. **Kurochkin, A. Volume properties of copper - aluminum alloys / A. Kurochkin, P. Popel, A. Borisenko // XV Liquid and amorphous metals (LAM – 15) Conference. Beijing. China. Book of Abstracts. 2013. - P. 70.**

Цитированная литература:

1. **Константинова, Н.Ю. Вязкость расплавов медь-алюминий и влияние их гомогенизирующей термообработки на структуру после кристаллизации: дис. ...канд. физ. – мат. Наук: 01.04.07 / Константинова Наталья Юрьевна. – Екатеринбург, 2009 – 134 с.**
2. **Станкус С.В. Методика ГСССД МЭ 206-2013. Методика экспериментального определения плотности твёрдых и жидких материалов гамма - методом / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.С. Попель; Росс. Научно-техн. Центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2013. – 54 с.**
3. **Ryltcev, R.E. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems/ R.E. Ryltcev, L.D. Son // Physica B. - 2011. No.406. - P. 3625-3630.**